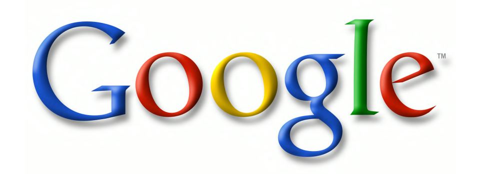



SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, HERMANN KOPP,
EMIL ERLENMEYER, JACOB VOLHARD.

BAND 169.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1873.

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, HERMANN KOPP,
EMIL ERLENMEYER, JACOB VOLHARD.

NEUE REIHE. BAND 93.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1873.

Inhaltsanzeige des 169. Bandes.

Erstes und zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

169. Band.

Ueber Bromtoluole und das Verhalten ihrer Wasserstoffatome;

von *H. Hübner* und *J. Post*.

(Eingelaufen den 6. Juni 1873.)

Erster Theil.

Es ist schon früher *) wiederholt darauf hingewiesen worden, dafs man, unabhängig von der geistreichen Theorie der Benzolverbindungen von Kekulé, folgende Hauptschlüsse aus den Beobachtungen über Benzolabkömmlinge ableiten kann. Zunächst ist durch viele sorgfältige Beobachtungen und durch einige besondere Versuche **) für das Benzol, dem Ausgangspunkte der sogenannten aromatischen Reihe, festgestellt worden, dafs die sechs Wasserstoffatome des Benzols als vollständig gleichartig gestellt betrachtet werden müssen, und ferner ist ebenfalls durch noch zahlreichere Versuche ermittelt worden, dafs wenn eine dieser gleichartigen Stellen aus-

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 22, 93, 138, 499; 1870, 390, 449; 1871, 14, 232, 299, 301, 304, 619, 706; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin 1873, 410.

**) Hübner und Alsberg, diese Annalen 156, 308.

gezeichnet wird, zu dieser nun nicht fünf, sondern nur drei bemerkbar verschiedene Stellungen eines zweiten für Wasserstoff eintretenden Bestandtheiles vorhanden sind. Daraus folgt, dafs von jenen fünf Stellen je zwei gleichartig sind und nur eine vorkommt, die einzig in ihrer Art ist.

Hat nun, um auf den hier zu behandelnden Fall zu kommen, im krystallisirten Bromtoluol (Methylbrombenzol) das Brom die in ihrer Art einzige Stelle zum Methyl (CH_3) eingenommen, so sind von den noch übrigen vier Wasserstoffstellen nur noch zweimal je zwei *gleiche* Stellen vorhanden, es können demnach den Wasserstoff vertretende Bestandtheile nur noch zwei bemerkbar verschiedene Lagen in der Verbindung einnehmen. Führen wir daher zum Brom und Methyl noch die Sulfigruppe ($SO_2 . OH$) *) in das krystallisirte Methylbrombenzol ein, so dürfen in diesem Falle nur zwei isomere Methylbromsulfibenzole entstehen.

Wie bekannt wird dem krystallisirten Bromtoluol die hier angeführte Stellung des Broms zum Methyl zugesprochen. Der erste Theil dieser Abhandlung wird nun in der angegebenen Weise diese Behauptung zu prüfen suchen.

Der gleiche Gedankengang wurde zuerst von uns in der Abhandlung Zeitschrift für Chemie 1870, 390 verfolgt. Damals

---

*) Wir werden in der Abhandlung hauptsächlich folgende Gruppenbezeichnung benutzen:

SH = [Sulfhydrat] = Hydrosulfyl (wie Hydroxyl) abgekürzt = Sulfyl.

S = [Schwefel] = Sulf-; [Sulfäthyl = $(C_2H_5)_2S$].

SO_2 = Schwefligsäure-Anhydrid = Sulfuryl-, abgekürzt = Sulfryl.

SO_2H = Sulfo.

SO_2Cl = Sulfurylchlorür = Sulfrylchlorür.

$SO_2 . OH$ = Sulfi-, (wie Sulfit); z. B. Natrium-Sulfibenzol statt Benzolsulfosaures Natrium.

$SO_2 . OH . O$ = Sulfa- (wie Sulfat-).

Eine ausführlichere Auseinandersetzung dieser Bezeichnungsweise behalte ich mir für einen andern Ort vor.

mufste man sich mit geringen Mengen von krystallisirtem Bromtoluol begnügen, es konnten diese daher nicht vollständig von kleinen Mengen des flüssigen Bromtoluols befreit werden; daher wurden damals drei Salzreihen aufgefunden, von welchen aber die eine sich vom flüssigen Bromtoluol ableitete. Auch später glaubte man drei verschiedene Bromsulfitoluol-Baryumsalze aus reinem krystallisirtem Bromtoluol erhalten zu haben, es zeigte sich aber, dafs sich zwei dieser Salze nur durch eine sehr verschiedene Krystallgestalt unterscheiden und leicht aus der einen in die andere übergeführt werden können. Da es hier darauf ankam, die sämmtlichen entstehenden Verbindungen zu erkennen, so erschwerte diefs Verhalten diese mühsame Untersuchung anfangs sehr und verspätete ihre Veröffentlichung.

Man könnte das Entstehen von nur zwei Bromsulfitoluolen aus dem krystallisirten Bromtoluol als unmittelbaren Beweis für die einzig in ihrer Art vorkommende Para- oder 1 : 4-Stellung des Broms zum Methyl in diesem Bromtoluol ansehen; besonders wenn man die Vermuthung zu Hülfe nimmt, dafs das Brom und das Methyl den Austausch der vier unvertretenen Wasserstoffatome gegen negative Bestandtheile, aus verschiedenen Ursachen, ziemlich gleich stark begünstigen.

Die Beweiskraft dieser Versuche wird aber dadurch beeinträchtigt, dafs die eben angeführten Annahmen nothwendig hinzugezogen werden müssen, die nicht auf gut begründeten Beobachtungen beruhen weil in einem anderen Bromtoluol die vier Wasserstoffatome nicht gleich leicht vertretbar sind. Also werden mit den drei möglichen Bromtoluolen und nordhäuser Schwefelsäure *nicht alle* möglichen Bromsulfitoluole erzeugt. Man kann diefs am besten beim flüssigen Bromtoluol beobachten, dasselbe müfste, wenn das krystallisirte Bromtoluol die Paraverbindung ist, als Ortho- (1 : 2) oder Meta- (1 : 3) Verbindung vier Bromsulfitoluole geben und doch konnte nur

ein Bromsulfitoluol mit ihm gebildet werden. Es könnte also ein gleicher Umstand auch beim krystallisirten Bromtoluol das Entstehen von mehr als zwei Bromsulfitoluolen verhindert haben. Daher ist also nicht mit Sicherheit zu sagen, ob das Bromtoluol aus dem *zwei* Bromsulfitoluole entstehen die Paraverbindung ist, man kann nur unabhängig von unbegründeten oder wenig begründeten Annahmen behaupten, dafs da wo *drei oder mehr* Bromsulfitoluole unter den hier eingehaltenen Verhältnissen entstehen, keine Paraverbindung zu Grunde liegen kann.

Die übrigen hier aufgeführten Versuche bezwecken das flüssige Bromtoluol so rein als möglich darzustellen und zu untersuchen. Beim Einführen der Sulfigruppe in dasselbe entsteht, wie gesagt, nur eine Säure. Die Salze derselben sind völlig verschieden von denjenigen der aus dem krystallisirten Bromtoluol abgeleiteten Säuren. *Dieser Umstand wird zur Genüge beweisen, dafs ein flüssiges, dem krystallisirten isomeres Bromtoluol aus Brom und Toluol entsteht.* Da nur eine Sulfisäure *) aus demselben gewonnen wurde, so scheint diefs darauf hinzuweisen, dafs eine Wasserstoffstelle dieses flüssigen gebromten Kohlenwasserstoffs für den Eintritt der Sulfigruppe besonders begünstigt ist.

Zur Vervollständigung des im Eingang angeführten Beweises bedurfte es noch des Nachweises, dafs in allen diesen Bromtoluolsulfisäuren das Bromatom und die Sulfigruppe im Benzol und nicht in der Methylgruppe stehen. Wir haben diesen Beweis dadurch zu führen gesucht, indem wir zeigten, dafs bei Oxydation des Methyls im Bromtoluol und Bromsulfitoluol das Brom wie die Sulfigruppe nicht austreten, also nicht im Methyl standen.

---

*) Vgl. Zeitschrift für Chemie 1871, 708 Anmerkung 3. (Dmochowsky).

Dann wurde gezeigt, dafs die Wärme bis zu 190° C. auf die Bildung der Art der Bromsulfitoluole keinen wesentlichen Einflufs hat und ferner dieselbe Wärme die Umwandlung der Parabromsulfitoluole in isomere Verbindungen *nicht* bewirken kann.

Endlich wurde eine grofse Anzahl von Abkömmlingen der verschiedenen isomeren Bromsulfitoluole gebildet um die Reinheit und Einheitlichkeit der Stammverbindungen (aufser durch die Analysen) durch die unveränderliche Krystallform dieser in ihren Eigenschaften sehr verschiedenen isomeren Abkömmlinge und hauptsächlich, bei einigen derselben von jeder Reihe, durch die Unveränderlichkeit ihres *Schmelzpunktes* festzustellen. Auf diese Art konnte nachgewiesen werden, dafs diese Verbindungen nicht etwa isomorphe Mischungen sind.

Die grofse Anzahl der genau auf ihren Krystallwassergehalt untersuchten, aus einander abgeleiteten Verbindungen bot dann Gelegenheit einige Beobachtungen über Gesetzmäfsigkeiten in der Aufnahme von Krystallwasser zu sammeln.

Krystallisirtes Bromtoluol.

Das benutzte ganz reine krystallisirte Parabromtoluol wurde in folgender Art dargestellt. Eine gröfsere Menge von ganz festem farblosem Bromtoluol wurde in Alkohol gelöst und die bei Abkühlung auskrystallisirte und theilweise ausgefallene, farblose, prachtvoll krystallisirte Masse von der Lauge getrennt, fünfzehn Stunden zwischen Papier geprefst, diese fast ganz trockene Masse wieder in Alkohol gelöst und diefs Verfahren dreimal wiederholt. Als es sich darum handelte die Baryumsalze des Bromsulfitoluols aus ganz unbedingt reinem krystallisirtem Bromtoluol darzustellen wurde dasselbe sogar dreimal aus Alkohol umkrystallisirt und zwar stets vollständig in Alkohol gelöst.

Das *krystallisirte Parabromtoluol*, $C_6H_4CH_3 . Br$, siedet, wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampf ist, das Quecksilbergefäfs nicht in die Flüssigkeit taucht und die Steigröhre des Destillirkolbens ungefähr 0,013 MM. weit ist, bei 185,2° C. Als die Steigröhre etwas enger gewählt wurde, fiel der Siedepunkt um fast 1° C. Die destillirte Masse wurde in drei Theilen aufgefangen, alle drei Theile zeigten den Schmelzpunkt 28 bis 29° (28,5°). In der erstarrenden Schmelze des krystallisirten Bromtoluols bleibt das Thermometer genau bei 28° stehen. Die schöne, farblose Krystallmasse des Bromtoluols ist so dicht, dafs bei geringer Erwärmung des Gefäfses, in welchem sie sich befindet (z. B. durch Umfassen mit der Hand), ein sehr vernehmbares Krachen erfolgt und sich lange Sprünge in der Masse bilden. Das krystallisirte Bromtoluol scheint im flüssigen Zustande viel Luft aufzunehmen, da sich beim Erstarren desselben, auch wenn es lange und hoch erhitzt worden war, in der Flüssigkeit eine grofse Anzahl Luftblasen *) zeigten.

Die *Parabrombenzoësäure*, $C_6H_4Br . COOH$, aus dem krystallisirten Bromtoluol schmolz bei 245° C.

Krystallisirtes Bromtoluol und Schwefelsäure.

Das krystallisirte Bromtoluol kann leicht in Sulfisäuren übergeführt werden. Zu diesem Zweck wurde das ganz reine Bromtoluol in 3 bis 4 Raumtheilen rauchender Schwefelsäure unter Umschütteln und unter Erwärmung auf höchstens 80° gelöst, meist wurde aber jede Erwärmung über 40° vermieden. Die so gebildeten Sulfisäuren wurden, um sie von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen, mit *reinem* kohlensaurem Baryum gesättigt und die abfiltrirte Lösung eingedampft. Man

*) Diese Gebilde schienen keine luftleeren Räume zu sein, die sich erst später mit Luft erfüllen.

erhielt so stets *zwei* isomere Baryumsalze von sehr verschiedener Löslichkeit. Zuerst scheidet sich das schwer lösliche, meist sogleich in schönen farblosen, *grofsen, sehr dünnen Tafeln* krystallisirende β-Salz $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ba + 1 H_2O$ aus, wenn man nicht zu stark eindampft. Durch eine Krystallisation aus reinem Wasser erhält man das Salz sogleich rein. Aus den sehr eingeengten letzten Mutterlaugen bildet sich dann bei langsamer Krystallisation das sehr leicht lösliche zweite Salz *in derben, klaren Nadeln* oder Säulen (α-Salz : $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ba + 7 H_2O$), zunächst stets mit dem ersten Salz etwas vermengt. Die derben Krystalle des α-Salzes werden aus der Lauge oder der eingetrockneten Salzmasse herausgelesen und aus Wasser umkrystallisirt.

$$HO . SO_2 . O . SO_2 . OH + C_6H_3 . H . Br . CH_3$$
$$= C_6H_3 . (SO_2 . OH) . Br . CH_3 + SO_2(OH)_2.$$

α-Reihe (früher γ-Reihe); von J. Post*) und G. Retschy**).

α-Parabromsulfitoluol, $C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2 . OH$, aus dem Baryumsalz abgeschieden und getrocknet, bildet eine sehr lösliche Krystallmasse, von blätterigem Gefüge.

α-Parabromsulfitoluol-Baryum, $(C_6H_3 . CH_3 . BrSO_2O)_2Ba + 7 H_2O$. — Das Salz bildet schön ausgebildete, lange, farblose, derbe, rhombische Nadeln. Bei plötzlicher Krystallisation bildet das Salz atlasglänzende lange Nadeln, die wieder aufgelöst die zuerst beschriebenen Krystalle liefern.

Wasserbestimmung : 0,2523 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 180° 0,0413 Wasser.
0,9265 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 180° 0,1535 Wasser.

---

*) Dissertation, Göttingen 1870.

**) Dissertation, Göttingen 1872.

Baryumbestimmung: 0,2110 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0778 $BaSO_4$.

0,7725 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,2845 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden Post I.	Gefunden Retschy II.
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ba$	637	83,49	—	—
$7 H_2O$	126	16,51	16,36	16,56
	763	100,00.		

	Berechnet		Gefunden Post I.	Gefunden Retschy II.
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	78,50	—	—
Ba	137	21,50	21,68	21,54
	637	100,00.		

α-Parabromsulfitoluol-Blei, $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Pb + 3 H_2O$. — Durch Kochen der aus dem Baryumsalz gewonnenen reinen Säure mit kohlensaurem Blei entsteht das Bleisalz. Bei der Abkühlung der stark eingedampften Lösung scheiden sich lange Nadeln ab. Diese geben umkrystallisirt aus verdünnten Lösungen hellgelbe, ziemlich derbe rhombische Täfelchen, welche sich an einander reihen. Ueber Schwefelsäure gelegt werden diese Krystalle nicht undurchsichtig.

Wasserbestimmung: 0,3420 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0240 Wasser.

Bleibestimmung: 0,6070 Grm. wasserfreies Salz gaben durch Ausfällen mit Schwefelsäure aus alkoholischer Lösung 0,2585 schwefelsaures Blei.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Pb$	707	92,91	—
$3 H_2O$	54	7,09	7,02
	761	100,00.	

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	70,72	—
Pb	207	29,28	29,07
	707	100,00.	

α-Parabromsulfitoluol-Strontium, $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Sr + 7 H_2O$. — Das Salz, wie das Bleisalz dargestellt, bildet kleine Krystalle, die aus zwei vierseitigen, nicht regulären

Pyramiden bestehen, die auf einander sitzen und ziemlich hart und derb sind.

Wasserbestimmung : 0,4585 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0795 Wasser.

Strontiumbestimmung : 0,3770 Grm. wasserfreies Salz gaben, durch Ausfällen mit Schwefelsäure aus alkoholischer Lösung 0,1170 schwefelsaures Strontium.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Sr$	587,5	82,34	—
$7 H_2O$	126	17,66	17,33
	713,5	100,00.	

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	85,11	—
Sr	87,5	14,89	14,77
	587,5	100,00.	

α-Parabromtoluolsulfiamid. — Um diese Verbindung zu erhalten wurde zunächst das *flüssige* Sulfichlorid $C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2Cl$ aus der aus dem Baryumsalz abgeschiedenen und vollständig getrockneten Säure mit Phosphorchlorid dargestellt. Dem gebildeten flüssigen Sulfichlorid nebst dem Phosphoroxychlorid wurde dann reines festes kohlensaures Ammon in kleinen Stücken und hierauf eine gesättigte Lösung von Ammoniak in Wasser hinzugefügt. Aus wässeriger Lösung erhält man das Sulfiamid in prachtvollen Krystallen. Es bildet farblose, zolllange, zarte, seideglänzende Nadeln. Diese Verbindung ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser, desgleichen leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt lag unverrückbar zwischen 151 und 152°.

Stickstoffbestimmung : 0,1790 Grm. des Sulfiamids gaben bei + 1° und 756 MM. Druck 8,50 CC. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden Retschy
$C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2H_2$	236	—	—
N	14	5,60	5,86
	250.		

α-Parabromsulfinitrotoluol, $C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2OH . NO_2$;
von Paul Hässelbarth *).

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde entwässertes α-Parabromsulfitoluol-Baryum in kleinen Mengen in erwärmte rauchende Salpetersäure gebracht, vom abgeschiedenen salpetersauren Baryum abgegossen, auf dem Wasserbade die Lösung ganz eingedampft und die Nitrosäure mit Aether-Alkohol ausgezogen. Dieselbe krystallisirt in ganz kleinen, schwach gelben, zerfliefslichen Nadeln. Die Salze der Säure sind sehr löslich.

α-Parabromsulfinitrotoluol-Baryum, $(C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_2O)_2Ba + H_2O$. — Das Salz, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in feinen, gelben, zu Gruppen vereinigten Nadeln. Aus gesättigten Lösungen bilden sich derbe dem Salmiak ähnliche Krystalle, die beim Auflösen und langsamen Verdunsten der Lösung wieder in die andere Krystallform übergehen. Ueber Schwefelsäure verlieren die Krystalle kein Wasser.

0,5362 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 180° 0,0128 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_2O)_2Ba$	727	97,58	—
H_2O	18	2,42	2,38
	745	100,00.	

0,5234 Grm. entwässertes Salz gaben nach dem Ausfällen mit Schwefelsäure 0,1690 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_2O)_2$	590	81,16	—
Ba	137	18,84	18,99
	727	100,00.	

*) Dissertation, Göttingen 1872.

α-Parabromsulfinitrotoluol-Blei, $(C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_2O)_2Pb + 2^1/_2 H_2O$. — Dieses Salz, durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Blei erhalten, krystallisirt in farblosen, glänzenden Octaedern oder auch in farblosen dünnen Nadeln. Beide Krystallarten lassen sich durch Alkohol, worin die Nadeln leicht löslich sind, trennen.

I. 0,2791 Grm. lufttrockenes Salz (*Octaeder*) verloren bei 140° 0,0146 Wasser.

II. Die farblosen *Nadeln* wurden über Schwefelsäure trübe, ein Zeichen, dafs sie Wasser verloren hatten. Deshalb konnte mit dieser Menge keine genaue Wasserbestimmung ausgeführt werden und leider stand eine zweite Menge des Salzes nicht zur Verfügung.

0,4745 Grm. des Salzes verloren bei 140° 0,0187 Wasser oder 3,94 pC. und 2 Mol. H_2O verlangen 4,32 pC., $2^1/_2$ Mol. H_2O dagegen 5,34 pC. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_2O)_2Pb$	797	94,66	—
$2^1/_2 H_2O$	45	5,34	5,23
	842	100,00.	

I. 0,2645 Grm. entwässertes Salz (*Octaeder*) gaben 0,1008 schwefelsaures Blei.

II. 0,4558 Grm. entwässertes Salz (*Nadeln*) gaben 0,1730 schwefelsaures Blei.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$(C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_2O)_2$	590	74,03	—	—
Pb	207	25,97	26,01	25,88
	797	100,00.		

0,4738 Grm. des entwässerten Salzes gaben mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,3635 Kohlensäure und 0,0592 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	21,08	20,94
H_{10}	10	1,25	1,35
N_2	28	3,51	—
O_{10}	160	20,08	—
Br_2	160	20,08	—
S_2	64	8,03	—
Pb	207	25,97	—
	797	100,00.	

α-Parabromsulfinitrotoluol-Strontium, $(C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_2O)_2Sr + 5 H_2O$. — Diefs Salz, durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Strontium erhalten, krystallisirt in feinen, fächerartig vereinigten Nadeln, die sich an der Luft und über Schwefelsäure nicht verändern.

0,1238 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 180° 0,0159 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_2O)_2Sr$	677,5	86,97	—
$5 H_2O$	90	13,08	12,84
	767,5.		

0,1079 Grm. entwässertes Salz gaben 0,0294 schwefelsaures Strontium.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_2O)_2$	590	87,09	—
Sr	87,5	12,91	12,98
	677,5.		

0,2895 Grm. des Salzes gaben bei 28° C. und 746 MM. Druck 13 CC. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2 . CH_3 . Br . O_2 . SO_2O)_2Sr$	649,5	—	—
N_2	28	4,13	4,83
	677,5.		

α-Parabromsulfinitrotoluol-Natrium, $C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_2ONa$. — Diefs Salz krystallisirt in ganz feinen, weifsen, langen Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

α-Parabromsulfibenzoësäure; von Paul Hässelbarth.

12 Grm. trockenes α-Parabromsulfitoluol-Baryum wurden mit 12 Grm. Kaliumbichromat, 6 Grm. starker Schwefelsäure und 24 Grm. Wasser am Rückflufskühler gekocht und nach einiger Zeit der schwefelsaure Baryt abfiltrirt. Nach 8 Tagen war die Flüssigkeit grün gefärbt. Aus der eingedampften Lösung schied sich das Kaliumsalz der neuen Säure ab. Die freie Säure schien sehr löslich zu sein und wurde daher nicht weiter untersucht.

1. *α-Saures parabromsulfibenzoësaures Kalium*, C_6H_3Br . COOH . $SO_2OKa + H_2O$. — Das Salz wurde in der eben angegebenen Art erhalten. Es bildet lange, feine, farblose Nadeln. Das Kalium ist wohl in dieser Verbindung mit der am stärksten sauren Gruppe SO_2O verbunden.

0,3631 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 170° 0,0197 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_3Br . SO_2OKa . CO_2H$	319	94,66	—
H_2O	18	5,34	5,43

0,3434 Grm. entwässertes Salz gaben 0,0958 schwefelsaures Kali.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_3 . Br . SO_2O . CO_2H$	280	87,78	—
Ka	39	12,22	12,49

2. *α-Neutrales parabromsulfibenzoësaures Baryum*, C_6H_3 . Br . SO_2O . Ba . OCO + $^1/_2$ H_2O. — Das Salz wurde durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit starker Schwefelsäure unter Erhitzung, Ausziehen der Säure mit Alkohol und Kochen des Auszugs mit kohlensaurem Baryt erhalten. Die Verbindung krystallisirt in farblosen, dünnen, glänzenden Blättchen.

I. 0,1521 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0,0035 Wasser.

II. 0,3155 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0,0068 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C_6H_3 . Br . SO_2O . Ba . OCO$	416	97,88	—	—
$^1/_2$ H_2O	9	2,12	2,30	2,16

0,1486 Grm. entwässertes Salz gaben 0,0826 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_3 . Br . SO_2O . COO$	279	67,07	—
Ba	137	32,93	32,70

0,2822 Grm. entwässertes Salz gaben mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,2082 CO_2 und 0,0274 H_2O.

0,2181 Grm. entwässertes Salz wurden mit einem Gemisch von 2 Theilen kohlensaurem und 1 Theil salpetersaurem Kalium im Platintiegel geschmolzen. Die gebildete Schwefelsäure gab mit essigsaurem Baryum gefällt 0,0173 schwefelsaures Baryum = 0,0173 Schwefel.

Zur Bestimmung des Broms wurde die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung eingedampft, um die Essigsäure zum gröfsten Theil zu vertreiben und das Brom als Bromsilber gefällt.

0,2181 Grm. entwässertes Salz gaben 0,1004 Bromsilber.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	20,19	20,41
H_3	3	0,72	1,06
Br	80	19,23	19,58
S	32	7,69	7,93
O_5	80	19,23	—
Ba	137	32,94	—
	316	100,00.	

3. *α-Neutrales parabromsulfibenzoësaures Blei*, C_6H_3Br . SO_2O . Pb . OCO + 2 H_2O. — Diefs Salz wurde aus der freien Säure mit kohlensaurem Blei dargestellt. Es bildet kleine, farblose, zu Gruppen vereinigte Nadeln.

0,3080 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 170° 0,0204 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_6H_3 . Br . SO_2O . Pb . OCO	486	93,11	—
2 H_2O	36	6,89	6,78
	522	100,00.	

0,2826 Grm. entwässertes Salz gaben 0,1765 schwefelsaures Blei = 0,1206 Blei.

	Berechnet		Gefunden
C_6H_3Br . SO_2O . COO	279	57,41	—
Pb	207	42,59	42,67
	486	100,00.	

4. *α-Neutrales parabromsulfibenzoësaures Calcium*, C_6H_3Br . SO_2O . Ca . O . CO. — Diefs Salz wurde aus der freien Säure und Doppelspathpulver dargestellt. Es ist löslicher als die eben beschriebenen Salze dieser Reihe, krystallisirt in kleinen Nadeln, die unter dem Mikroskop als vierseitige zugespitzte Säulen erscheinen.

β-Reihe; von G. Retschy, P. Hässelbarth und J. Post.

Das *β-Parabromsulfitoluol* aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden bildet eine in Wasser sehr leicht lösliche Masse von grofsblätterigem Gefüge. Die Säure ist leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich. Brom wirkt auf diese Säure erst gegen 200° ein.

β-Parabromsulfitoluol-Baryum, $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ba + H_2O$. — Kalte, völlig gesättigte, wässerige Lösungen scheiden das Salz, wenn man die Lösungen Monate lang stehen läfst, in Gruppen äufserst harter, derber, wetzsteinartiger Krystalle ab. Diese Krystalle scheinen rhombische Tafeln zu sein. Aus gesättigten Lösungen des reinen Salzes, scheiden sich prachtvolle, ganz dünne, glänzende Blätter ab, die sich oft zu grofsen Gruppen vereinigen. Auch diese Krystalle scheinen rhombische Tafeln zu bilden.

Ist diefs Salz mit isomeren Baryumsalzen oder durch Verunreinigungen des verwendeten kohlensauren Baryums mit Kalksalz vermischt, so scheidet es sich aus gesättigten Lösungen stets als weifses Mehl ab. Das Salz verlor in 18 Tagen über Schwefelsäure kein Wasser.

Von P. Hässelbarth wurden, um die Anzahl der entstehenden Sulfitoluole sicher zu stellen, aus ganz reinem, dreimal aus Alkohol krystallisirtem Parabromtoluol mit rauchender Schwefelsäure, unter Vermeidung jeder Erwärmung, die Parabromsulfitoluole dargestellt und diese mit reinem kohlensaurem Baryum in die Baryumsalze übergeführt. Hässelbarth erhielt fünf Krystallisationen des Salzes, die aus dünnen, farblosen, biegsamen Blättchen bestanden, deren Analysen hier aufgeführt sind. Aus den Laugen dieser Salze schied sich α-Salz ab. Aus den letzten Laugen des α-Salzes krystallisirte mitunter neben dem α-Salz noch zurückgehaltenes β-Salz aus, das durch Wasser leicht vom α-Salz getrennt werden konnte.

Neben diesen Salzen konnten in der sehr geringen, letzten, eingetrockneten Lauge keine anderen Salze beobachtet werden.

I. 0,7285 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0200 Wasser (derbe Krystalle). Retschy.

II. 1,2745 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 200° 0,0355 Wasser (zarte Blätter). Retschy.

III. 1,5510 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0445 Wasser (zarte Blätter). Retschy.

IV. 4,9370 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,1380 Wasser (zarte Blätter). Hässelbarth.

V. 2,6550 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0730 Wasser (zarte Blätter). Hässelbarth.

VI. 2,8690 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,078 Wasser (zarte Blätter). Hässelbarth.

VII. 0,2980 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0081 Wasser (zarte Blätter). Hässelbarth.

VIII. 1,1730 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0325 Wasser (zarte Blätter). Hässelbarth.

IX. 1,0540 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 200° 0,0283 Wasser (zarte Blätter). G. Weifs.

X. 1,0425 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 200° 0,0281 Wasser (zarte Blätter). G. Weifs.

I. 0,7085 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,2595 schwefelsaures Baryum (derbe Krystalle). Retschy.

II. 1,5065 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,5515 schwefelsaures Baryum (zarte Blätter). Retschy.

III. 4,799 Grm. wasserfreies Salz gaben 1,7580 schwefelsaures Baryum (zarte Blätter). Hässelbarth.

IV. 2,791 Grm. wasserfreies Salz gaben 1,0226 schwefelsaures Baryum (zarte Blätter). Hässelbarth.

V. 1,1405 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,4196 schwefelsaures Baryum (zarte Blätter). Hässelbarth.

VI. 0,2999 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1094 schwefelsaures Baryum (zarte Blätter). G. Weifs.

	Berechnet	
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ba$	637	97,26
H_2O	16	2,74
	655	100,00

Gefunden H_2O:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
2,74	2,77	2,86	2,79	2,75	2,72	2,72	2,77	2,7	2,7

	Berechnet	
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	78,50
Ba	137	21,50
	637	100,00

Gefunden Ba :

I.	III.	IV.	VI.	VIII.	IX,
21,52	21,52	21,53	21,54	21,63	21,44

β-Parabromsulfitoluol-Blei, $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Pb + 3 H_2O$. — Durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Blei erhält man das Salz in sternförmig vereinigten Nadeln. Auch wenn diefs Salz ganz rein ist, pflegen sich die einzelnen Nadeln sehr dicht an einander, nicht nur neben einander zu setzen, so dafs die Krystallmassen ein zweigartiges Aussehen bekommen. Die Nadeln sind weifs und atlasglänzend.

I. 0,4860 Grm. lufttrockenes Salz verloren über Schwefelsäure und bei 200° 0,0390 Wasser. (Retschy.)

II. 1,0805 Grm. lufttrockenes Salz verloren über Schwefelsäure und bei 195° 0,0900 Wasser. (Retschy.)

III. 1,0420 Grm. luftrockenes Salz verloren über Schwefelsäure und bei 150° 0,0735 Wasser. (Retschy.)

IV. 1,6476 Grm. lufttrockenes Salz verloren über Schwefelsäure und bei 180° 0,1158 Wasser. (Hässelbarth.)

V. 1,3516 Grm. lufttrockenes Salz verloren über Schwefelsäure und bei 183° 0,0961 Wasser. (Post.)

I. 0,9905 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,4240 schwefelsaures Blei. (Retschy.)

II. 0,9685 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,4165 schwefelsaures Blei. (Retschy.)

III. 1,5318 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,6533 schwefelsaures Blei. (Hässelbarth.)

IV. 0,5839 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,2500 schwefelsaures Blei. (Post.)

	Berechnet	
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Pb$	707	92,91
$3 H_2O$	54	7,09
	761	100,00

Gefunden 3 H_2O:

I.	II.	III.	IV.	V.
[8,02	8,32]	7,05	7,03	7,11

	Berechnet	
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	70,72
Pb	207	29,28
	707	100,00

Gefunden Pb:

I.	III.	IV.	V.
29,23	29,37	29,13	29,25

0,2790 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,2486 CO_2 uud 0,0550 H_2O. (Post.)

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	23,76	24,30
H_{12}	12	1,69	2,19
$Br + S_2 + O_6 + Pb$	527	—	—
	707.		

β-Parabromsulfitoluol-Calcium, $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ca + 4H_2O$. — Aus der freien Säure mit kohlensaurem Calcium dargestellt, bildet es sehr löslihe, dünne, lange, rhombische Nadeln oder zu Blättchen vereinte Nadeln. Sehr langsam krystallisirt bildet es derbe, dreieckige, durcheinander gewachsene Tafeln (sechsseitige) mit abgestumpften Ecken. Das farblose, glänzende Salz verliert über Schwefelsäure einen Theil seines Kystallwassers und wird trübe.

I. 1,1565 Grm. luftrockenes Salz verloren bei 175° 0,1365 Wasser. (Retschy.)

II. 0,3100 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 190° 0,0365 Wasser (derbe Krystalle). (Retschy.)

III. 0,3345 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0385 Wasser (zarte Blätter). (Retschy.)

IV. 5,2669 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 200° 0,6055 Wasser (lange Nadeln). (Terry.)

I. 0,4830 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1220 schwefelsaures Calcium. (Retschy.)

II. 0,2735 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0685 schwefelsaures Calcium (derbe Krystalle). (Retschy.)

III. 0,2515 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0650 schwefelsaures Calcium, (zarte Blätter). (Retschy.)

IV. 0,4541 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1172 schwefelsaures Calcium, (zarte Blätter). (Post.)

	Berechnet	
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ca$	540	88,24
$4 H_2O$	72	11,76

Gefunden $4 H_2O$:

I.	II.	III.	IV.
11,80	11,77	11,50	11,49

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	92,59	—	—	—	—
Ca	40	7,41	7,41	7,35	7,59	7,59
	540	100,00.				

β-Parabromsulfitoluol-Natrium, $C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2 . ONa + 1 H_2O$. — Das Salz bildet lange durcheinandergewachsene, farblose, durchsichtige, dünne, vierseitige monokline (?) Säulen oder Blätter, die getrocknet Atlasglanz zeigten. Einmal wurden die Krystalle in Gestalt der Weberschiffchen erhalten. Das Salz ist löslicher, als das β-Baryumsalz, aber unlöslicher, als das α-Baryumsalz. Nach Monate langem Stehen über Schwefelsäure verändert es sich nicht.

I. 0,7615 Grm. lufttrockenes Salz (Säulen) verloren bei 175° 0,047 Wasser. (Hässelbarth.)

II. 0,4385 Grm. lufttrockenes Salz (Weberschiffe) verloren bei 175° 0,027 Wasser. (Hässselbarth.)

III. 1,0278 Grm. lufttrockenes Salz (atlasglänzende Blätter) verloren bei 145° 0,0632 Wasser. (Post.)

I. 0,7145 Grm. wasserfreies Salz (Säulen) gaben 0,1880 schwefelsaures Natrium. (Hässelbarth.)

II. 0,4065 Grm. wasserfreies Salz (Weberschiffe) gaben 0,1065 schwefelsaures Natrium. (Hässelbarth.)

III. 1,2441 Grm. wasserfreies Salz (Blätter) gaben 0,3302 schwefelsaures Natrium. (Terry.)

IV. 0,3199 Grm. wasserfreies Salz (atlasglänzende Blätter) gaben 0,0844 schwefelsaures Natrium. (Post.)

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden IV.
$C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2ONa$	273	93,81	—	—	—
1 H_2O	18	6,19	6,17	6,16	6,15
	291	100,00.			

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Gefunden IV.
$C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O$	250	91,58	—	—	—	—
Na	23	8,42	8,52	8,48	8,59	8,54
	273	100,00.				

β-Parabromsulfitoluol-Magnesium, $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Mg$ [+ $8^1/_2 H_2O$?]. — Aus der Säure mit kohlensaurer Magnesia dargestellt, bildet das Salz zarte, biegsame, atlasglänzende Nadelbüschel (mikroscopische, vierseitige Säulen).

1,1172 Grm. lufttrockener Verbindung verloren bei 175° 0,2562 Wasser. (Post.)

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Mg$	524	77,40	—
$8^1/_2 H_2O$	153	22,60	22,93
	677	100,00.	

0,6450 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1368 pyrophosphorsaure Magnesia. (Post.)

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	95,42	—
Mg	24	4,58	4,58
	524	100,00.	

β-Parabromsulfitoluol-Strontium, $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Sr$ + H_2O. — Das Salz wurde aus der freien Säure und kohlensaurem Strontium dargestellt. Es bildet farblose Blätter. Das Salz verliert bei 100° kein Wasser.

0,5428 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0175 Wasser. (Post.)

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Sr$	587,5	97,03	—
H_2O	18	2,97	3,22
	605,5	100,00.	

0,5253 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1648 schwefelsaures Strontium. (Post.)

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	85,11	—
Sr	87,5	14,89	14,91
	587,5	100,00.	

β-Parabromsulfitoluol-Kupfer, $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Cu + 7H_2O$. — Diefs Salz wurde aus Kupferoxyd und der Säure dargestellt. Es krystallisirt in grofsen, etwa $^1/_2$ Zoll langen, $^1/_3$ Zoll breiten Tafeln, welche hellblau sind. Die Tafeln sind durchsichtig und spröde. Diefs Salz wurde ebenfalls von Terry aus ganz reinem krystallisirtem Bromtoluol dargestellt.

1,2598 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 167° 0,2323 Wasser.

	Berechnet		Gefunden (Post)
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Cu$	563	81,72	—
$7 H_2O$	126	18,28	18,44
	689	100,00.	

1,0152 Grm. des entwässerten Salzes gaben mit Natronlauge 0,1435 Kupferoxyd.

	Berechnet		Gefunden (Post)
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	88,81	—
Cu	63	11,19	11,27

β-Parabromsulfurylchlorürtoluol, $C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2Cl$. — Das Chlorid wurde aus dem β-Parabromsulfitoluol-Natrium oder dem β-Parabromsulfitoluol mit Phosphorchlorid (PCl_5) dargestellt. Nach Beendigung der wenig heftigen Einwirkung dieser Verbindungen wurde die erhaltene Masse mit Wasser versetzt, es schied sich ein sehr langsam erstarrendes Oel ab. Aus Chloroform krystallisirt das Chlorid in Tafeln, deren Schmelzpunkt ungefähr bei 35° liegt. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch.

β-Parabromsulfurylamidtoluol, $C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2NH_2$. — Dieses Amid wurde aus dem eben aufgeführten Chlorid mit

Ammoniak gebildet. Es bildet aus Wasser krystallisirt lange, glänzende, feine Nadeln, deren Schmelzpunkt bei + 166 bis 167° liegt. Brom wirkt erst bei 180° auf diefs Amid ein.

I. 0,3085 Grm. des Amids gaben bei + 1° und 761 MM. Druck 14 CC. Stickstoff oder 0,0173135 N.

II. 0,2020 Grm. des Amids gaben bei + 1° und 755 MM. Druck 9,75 CC. Stickstoff oder 0,0120421 N.

	Berechnet		Gefunden (Retschy) I.	Gefunden (Retschy) II.
$C_6H_3 . Br . CH_3 . SO_2H_2$	236	—	—	—
N	14	5,60	5,61	5,96
	250.			

0,2278 Grm. des Amids gaben 0,0681 Wasser und 0,2836 Kohlensäure. (Terry.)

	Berechnet		Gefunden	
C_7	84	33,60	33,95	—
H_8	8	3,20	3,31	—
Br	80	—	—	—
S	32	—	—	—
O_2	32	—	—	—
N	14	5,60	5,61	5,96
	250.			

β-Parabromsulfinitrotoluol, $C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2OH . NO_2$;
von P. Hässelbarth.

Durch Ausfällen der Basen aus den vorher beschriebenen Salzen mit starker Schwefelsäure, Verdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol wurde die freie Bromtoluolsulfosäure gewonnen, die vollkommen trocken in kleinen Mengen in erwärmte rauchende Salpetersäure eingetragen wurde. Nach Beendigung der nicht zu lebhaften Einwirkung und Verdampfen der überschüssigen Säure auf dem Wasserbade blieb das Parabromsulfinitrotoluol als schwach gelber Syrup zurück, der krystallinisch erstarrte. Aus Aether umkrystallisirt bildet die

Säure kleine schuppenartige, zerfliefsliche Blätter, die einen sehr bitteren Geschmack besitzen.

Durch Kochen mit den betreffenden kohlensauren Salzen wurden die folgenden Salze dargestellt. Dieselben sind in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich.

1. *β-Parabromsulfinitrotoluol-Baryum*, $(C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2O . NO_2)_2Ba + 2 H_2O$. — Das Salz aus der freien Säure und kohlensaurem Baryum dargestellt und umkrystallisirt bildet gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln. Ueber Schwefelsäure verliert es kein Wasser.

I. 0,6954 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0,0322 Wasser.

II. 0,4201 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0,0196 Wasser.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$(C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2O . NO_2)_2Ba$	727	95,28	—	—
$2 H_2O$	36	4,72	4,63	4,67

I. 0,264 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0852 schwefelsaures Baryum.

II. 0,4015 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1291 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$(C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2O . NO_2)$	590	81,16	—	—
Ba	137	18,84	18,98	18,90

I. 0,3415 Grm. gaben 0,2982 Kohlensäure und 0,0619 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	23,11	23,56
H_{10}	10	1,38	1,99
N_2	28	3,85	—
O_{10}	160	22,01	—
Br_2	160	22,01	—
S_2	64	8,80	—
Ba	137	18,84	—
	727	100,00.	

2. *β-Parabromsulfinitrotoluol-Blei*, $(C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2O . NO_2)_2Pb + 3 H_2O$. — Das Salz aus der freien Säure

und kohlensaurem Blei dargestellt und aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt, bildet feine, farblose Nadeln. Es verliert über Schwefelsäure einen Theil seines Krystallwassers und fängt bei 130⁰ an sich zu zersetzen.

I. 1,1889 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,0735 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2.CH_3.Br.SO_2O.NO_2)_2Pb$	797	93,66	—
$3\,H_2O$	54	6,34	6,18
	851	100,00.	

I. 1,1154 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,4338 schwefelsaures Blei.

II. 0,8714 Grm. wasserhaltiges Salz gaben 0,3126 schwefelsaures Blei.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2.Br.SO_2O.NO_2)_2$	590	74,03	—
Pb	207	25,97	26,54
	797	100,00.	

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2.Br.SO_2O.NO_2)$	590	69,33	—
$3\,H_2O$	54	6,34	—
Pb	207	24,33	24,50
	851	100,00.	

3. *β-Parabromsulfinitrotoluol-Kupfer*, $(C_6H_2.CH_3.Br.SO_2O.NO_2)_2Cu + 6\,H_2O$. — Das Salz aus der freien Säure und essigsaurem Kupfer dargestellt krystallisirt aus sehr eingeengten Lösungen in mikroscopischen, vierseitigen, hellgrünen Säulen.

0,3606 Grm. luftrockenes Salz verloren bei 130⁰ 0,051 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2.CH_3.Br.SO_2O.NO_2)_2Cu$	653,4	85,82	—
$6\,H_2O$	108	14,18	14,14
	761,4	100,00.	

0,652 Grm. entwässertes Salz gaben durch Fällen mit Kali 0,0808 Kupferoxyd.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2.CH_3.Br.SO_2O.NO_2)_2$	590	90,30	—
Cu	63,4	9,70	9,89
	653,4	100,00.	

4. *β-Parabromsulfinitrotoluol-Silber*, $C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2O . NO_2 . Ag$. — Durch Kochen der Säure mit salpetersaurem Silber wird das Salz als Niederschlag erhalten, der aus mikroscopisch kleinen, schuppenartigen, glänzenden Krystallen besteht. Das Salz färbt sich am Licht und zersetzt sich bei 110°.

5. *β-Porabromsulfinitrotoluol-Strontium*, $(C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2O . NO_2)_2Sr + 7H_2O$. — Das Salz aus der freien Säure und kohlensaurem Strontium erhalten ist in Wasser und Alkohol sehr löslich und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in kleinen gelben Nadeln. Ueber Schwefelsäure verliert es kein Wasser.

0,544 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,0838 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2O . NO_2)_2Sr$	677,5	84,32	—
$7H_2O$	126	15,68	15,40
	803,5	100,00.	

0,4602 Grm. entwässertes Salz gaben 0,1257 schwefelsaures Strontium.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2O . NO_2)_2$	590	87,09	—
Sr	87,5	12,91	13,02
	677,5	100,00.	

0,4523 Grm. entwässertes Salz gaben 0,4123 Kohlensäure und 0,0764 Wasser.

0,393 Grm. entwässertes Salz gaben bei 20° C. und 751 MM. Druck 15,0 CC. N.

0,5145 Grm. entwässertes Salz gaben 0,283 Bromsilber.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	24,79	24,85
N_2	28	4,13	4,31
O_{10}	160	23,62	—
Br_2	160	23,62	23,40
H_{10}	10	1,48	1,88
S_2	64	9,44	—
Sr	87,5	12,92	13,02
	677,5	100,00.	

5. *β-Parabromsulfinitrotoluol-Natrium,* ($C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2O . NO_2$)Na. — Diefs Salz ist so löslich, dafs es nicht in bestimmten Krystallen erhalten werden konnte.

β-Parabromsulfibenzoësäure; von G. Weifs *).

Ungefähr 30 Grm. des β-Parabromsulfitoluols wurden mit 21 Grm. starker Schwefelsäure 42 Grm. Kaliumbichromat und 84 Grm. Wasser viele Tage lang am Rückflufskühler gekocht. Das β-Parabromsulfitoluol oxydirte sich schwer und ein grofser Theil verbrannte.

Die β-Parabromsulfibenzoësäure wurde aus dem auf dem Wasserbad eingetrockneten und mit starker Schwefelsäure behandelten Oxydationsgemisch mit Alkohol ausgezogen. Sie bildet eine sehr lösliche Krystallmasse.

1. *Neutrales β-parabromsulfibenzoësaures Baryum,* $C_6H_3Br . SO_2O . Ba . OCO$. — Aus der freien Säure mit kohlensaurem Baryum wird das Salz in sehr löslichen kleinen Nadeln (mikroscopischen, vierseitigen Tafeln) erhalten.

I. 0,7488 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0010 Wasser.
II. 1,1595 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0021 Wasser.

Das Salz scheint demnach kein Krystallwasser zu enthalten.

I. 0,1915 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,1074 schwefelsaures Baryum.
II. 1,1595 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,6510 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C_6H_3Br . SO_2O . COO$	279	67,07	—	—
Ba	137	32,93	32,97	33,0
	416	100,00.		

*) Dissertation; Göttingen 1872.

0,1316 Grm. des Salzes gaben 0,0986 Kohlensäure und 0,0120 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	20,24	20,43
H_3	3	0,72	1,01
$BrSO_5Ba$	329	—	—
	416.		

2. *Neutrales β-parabromsulfibenzoësaures Calcium,* $C_6H_3BrSO_2OCaOCO$. — Aus der freien Säure mit kohlensaurem Baryum erhält man das Salz in überaus löslichen, mikroscopischen Blättchen.

I. 0,3813 Grm. gaben bei 150 0,0005 Wasser.

Das Salz scheint demnach auch wasserfrei zu sein.

I. 0,3813 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,0668 Kalk und 0,1589 schwefelsaures Calcium.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_3Br.SO_2OCOO$	279	87,461	—
Ca	40	12,539	12,5
	319	100,00.	

Das Blei-, Kalium- und Natriumsalz der Säure waren zu löslich, um sie in kleinen Mengen umkrystallisiren zu können.

Es gelang nicht, das β-Parabromsulfurylamidtoluol zu oxydiren.

β-Sulfitoluol (Ortho-); von Nat. M. Terry*).

Diefs β-Parabromsulfitoluol wurde 10 Tage lang mit Natriumamalgam behandelt, dann die mit Schwefelsäure angesäuerte Masse auf dem Wasserbad eingetrocknet und die entbromte Säure nach und nach mit Aether ausgezogen.

Die Säure bildet eine sehr lösliche, grofsblätterige Krystallmasse.

*) Dissertation; Göttingen 1871.

1. *β-Sulfitoluol-Blei*, $(C_6H_4 . CH_3 . SO_2O)_2Pb + 4 H_2O$. — Aus der freien Säure mit kohlensaurem Blei dargestellt, bildet es in Wasser und Alkohol sehr lösliche Nadeln. Das Salz verliert schon an der Luft Wasser, daher sein Wassergehalt schwer zu bestimmen ist.

I. 1,5265 Grm. gaben (über Schwefelsäure nach 15 Stunden 0,3367 Wasser ab) auf 150° erhitzt verlor es 0,1396 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_4 . CH_3 . SO_2O)_2Pb$	549	91,04	—
$3 H_2O$	54	8,96	9,15
	603	100,00.	

II. 1,0502 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0,5755 schwefelsaures Blei.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_4 . CH_3 . SO_2O)_2$	342	62,30	—
Pb	207	37,70	37,43
	549	100,00.	

2. *β-Sulfitoluol-Baryum*, $(C_6H_4 . CH_3 . SO_2O)_2Ba + H_2O$. — Aus der freien Säure mit kohlensaurem Blei dargestellt bildet das Salz monokline, farblose, leicht lösliche Tafeln von wetzsteinartigem Aussehen.

Das Salz verlor in 6 Stunden kein Wasser über Schwefelsäure.

I. 1,1081 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 190° 0,034 Wasser.
II. 1,1370 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 200° 0,0380 Wasser.
III. 0,2310 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 190° 0,0077 Wasser.
IV. 0,4685 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 190° 0,0155 Wasser. (Müller.)

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.
$(C_6H_4 . CH_3 . SO_2O)_2Ba$	479	94,40	—	—	—	—
H_2O	18	3,60	3,069	3,34	3,33	3,25
	497	100,00.				

I. 0,9647 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,4654 schwefelsaures Baryum.

II. 0,4516 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,2184 schwefelsaures Baryum. (Müller.)

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$(C_6H_4 . CH_3 . SO_2O)_2$	342	71,40	—	—
Ba	137	28,60	28,40	28,42
	479	100,00.		

β-Sulfitoluol-Calcium, $(C_6H_4 . CH_3 . SO_2O)_2Ca$. — Das Salz bildet in Wasser und Alkohol ungemein lösliche Nadeln.

β-Sulfitoluol-Kalium, $C_6H_4 . CH_3 . SO_2OKa + H_2O$. — Diefs Salz, aus der freien Säure mit kohlensaurem Kalium dargestellt, bildet sehr lösliche, an der Luft nicht verwitternde, monokline Tafeln.

0,3697 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0,0295 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_4 . CH_3 . SO_2OKa$	210,1	—	—
H_2O	18	7,88	7,90
	228,1. (?)		

0,2451 Grm. des wasserfreien Salzes (bei 190° getrocknet) gaben 0,1013 schwefelsaures Kalium.

0,340 Grm. des wasserfreien Salzes (bei 190° getrocknet) gaben 0,4958 Kohlensäure und 0,1176 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	39,98	39,76
H_7	7	3,33	3,82
S	32	—	—
O_3	48	—	—
K	39,1	18,61	18,55
	210,1.		

β-Sulfurylchlorürtoluol, $C_6H_4 . CH_3 . SO_2Cl$. — Aus der Säure oder ihrem Natriumsalz mit Phosphorchlorid gebildet, bildet es ein in Wasser unlösliches Oel (?).

β-Sulfurylamidtoluol, $C_6H_4 . CH_3 . SO_2NH_2$. — Diese Verbindung wurde aus dem Chlorid mit kohlensaurem Ammon oder gesättigtem Ammoniakwasser dargestellt. Sie bildet in

Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, schöne, monokline Prismen vom Schmelzpunkt 152 bis 153°.

β-Toluolsulfhydrat (Toluolsulfyl), $C_6H_4 . CH_3 . SH$;
von J. Post.

Wie Wallach früher aus dem gemischten isomeren Bromsulfitoluol-Baryumsalzen des Toluolsulfhydrat dargestellt hat, so wurde hier aus dem reinen β-Bromsulfitoluol-Natrium mit Phosphorchlorid das Bromsulfurylchlorid als in Wasser unlösliches, nicht sehr zersetzliches Oel (Siedepunkt 245°) dargestellt und diefs gewaschene Oel, dann in das Bromtoluolsulfyl mit Zinn und Salzsäure übergeführt. Das Brom wurde endlich dem Sulfhydrat nach sechswöchentlicher Behandlung mit Natriumamalgam in kalter alkoholischer Lösung entzogen.

Das Sulfhydrat wurde zunächst durch Destillation vom Alkohol befreit. Mit den Wasserdämpfen liefs es sich leicht verflüchtigen. Es bildet zarte glänzende Blätter. Sein Schmelzpunkt liegt bei + 15°, sein Siedepunkt bei 188°. Das Sulfhydrat ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. An der Luft scheint es sehr leicht durch Oxydation in das Sulfid und dann unter Sauerstoffaufnahme in andere Verbindungen überzugehen.

0,3070 Grm. der trockenen Verbindung gaben 0,7521 Kohlensäure und 0,1816 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	67,74	66,81
H_8	8	6,45	6,58
S	32	—	—
	124.		

$(C_6H_4 . CH_3 . S)_2Pb$. — Durch Ausfällung der alkoholischen Lösung des Sulfhydrats mit essigsaurem Blei und abwechselndes Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol und Wasser erhält man das lebhaft ziegelrothe $(C_6H_4 . CH_3 . S)_2Pb$.

Das Salz oxydirt sich sehr leicht zu einer weifsen Verbindung.

0,1830 Grm. der Verbindung mit Salpetersäure oxydirt gaben 0,1226 schwefelsaures Blei.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_4 . CH_3 . S)_2$	246	54,30	—
Pb	207	45,70	45,76
	453	100,00.	

Flüssiges Orthobromtoluol; von G. Retschy, F. G. Müller*) und J. Post.

1. *Reinigung und Nachweis, dafs diefs Bromtoluol bei der Oxydation kein Carboxylbrombenzol liefert.* — Das von dem krystallisirten Bromtoluol abgegossene flüssige Bromtoluol, welches ungefähr die Hälfte des rohen Bromtoluols ausmachte, wurde von G. Retschy auf — 20° abgekühlt. Es setzte sich dann an einige eingebrachte Chlorcalciumstücke eine leichte Krystallisation von Bromtoluol an; diese wurde beseitigt und dann das flüssige Bromtoluol noch zweimal mehrere Stunden lang auf — 21° abgekühlt und von wenigen Krystallblättern, die sich bei der ersten Abkühlung zeigten, befreit. Das so gereinigte flüssige Bromtoluol wurde zunächst durch sieben Destillationen weiter gereinigt; es zeigte den Siedepunkt 183,2° in demselben Siedegefäfs, welches für das feste Bromtoluol verwandt worden war. Da früher festgestellt worden ist, dafs durch Oxydation aus dem rohen Bromtoluol nur eine Säure entsteht und zwar nur die Säure, welche aus dem krystallisirten Bromtoluol erhalten wird, so konnte man erwarten, dafs bei Oxydation das fast reine flüssige Bromtoluol unverändert bleiben würde, vorausgesetzt, es widerstehe

*) Dissertation; Göttingen 1871.

einer vollständigen Verbrennung durch das Oxydationsgemisch. Daher wurde das flüssige Bromtoluol oxydirt und die entstandene Säuremenge genau auf ihren Schmelzpunkt untersucht, um noch einmal zu prüfen, ob wirklich nur eine Säure unter diesen Umständen gebildet wird.

Es wurden demnach 160 Grm. flüssiges Bromtoluol in zwei Theilen mit je 80 Grm. Braunstein und 80 Grm. Schwefelsäure, unter Zusatz einer das ganze Säuregemisch stets flüssig erhaltenden Menge Eisessig, zehn Stunden lang der Oxydation im Kolben am Rückflufskühler unterworfen. Dann wurde das Bromtoluol mit Wasserdampf aus dem Oxydationsgemisch abgetrieben, gewaschen und die Oxydation in gleicher Art dreimal wiederholt.

Darauf mufste die Oxydation unterbrochen werden, um nicht zu viel flüssiges Bromtoluol zu verlieren, da dasselbe, wie die Kohlensäureentwickelung anzeigte, stark verbrannt zu werden schien. Es konnte daher nicht so lange oxydirt werden, bis sich keine Parabrombenzoësäure mehr bildete. Das abdestillirte und von mit übergegangenem Wasser möglichst getrennte Bromtoluol, wurde, um die Brombenzoësäure zu entfernen, längere Zeit mit Kalilauge geschüttelt, gewaschen, getrocknet und destillirt. Ein Theil ging bei 180 bis 184°, ein zweiter bei 184 bis 186, ein dritter bei 186 bis 190° über.

Die Erhöhung des Siedepunktes rührte von nicht ganz vollständig entfernter Parabrombenzoësäure her. Jedes der drei Destillate war wasserhell und keines derselben erstarrte in einer Kältemischung von — 24°. Die erste Menge wurde nun weiter destillirt, und zwar so lange, bis aus ihr ein genau von *181 bis 182° destillirendes flüssiges Bromtoluol* erhalten wurde. Zur weiteren Reinigung des flüssigen Bromtoluols wurde noch das von W. Louguinine (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 514) angegebene Verfahren

angewandt und das bei 181 bis 182° siedende Bromtoluol mit blanken Natriumscheiben in Berühung gebracht; diese letzteren waren nach 12 Stunden in kaum sichtbarer Weise angegriffen.

Die bei sämmtlichen Oxydationen des rohen flüssigen Bromtoluols erhaltenen Säuremengen wurden in Natronlauge gelöst, die Lösung filtrirt, die Säure wieder gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destillirt. Ein Theil der Säure verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen und wurde in der Vorlage in weifsen Flocken aufgefangen. Es wurde angenommen, dafs die Orthobrombenzoësäure als der Salicylsäurereihe angehörig, sich mit den Wasserdämpfen würde überdestilliren lassen. Mehrere mit verschiedenen Mengen der überdestillirten Säure angestellte Schmelzpunktbestimmungen beweisen indessen, dafs nur Parabrombenzoësäure verflüchtigt worden war; der Schmelzpunkt der untersuchten Säuren lag stets bei 246 bis 248°. Auch die im Destillirkolben rückständige Brombenzoësäure schmolz stets nur bei den eben angegebenen Graden. Da reine Parabrombenzoësäure bei 251°, Metabrombenzoësäure bei 155° und reine Orthobrombenzoësäure bei 137° schmilzt, so lag hier stets nur eine Säure vor; der kleine Unterschied von 248 und 251° ist wohl Thermometerungenauigkeiten zuzuschreiben.

Dieser Umstand zeigt, dafs das flüssige Bromtoluol dem von Beilstein und Kuhlberg (Zeitsch. für Chemie 1869, 280) entdeckten Ortho-Nitrotoluol gleicht, welches sich ebenfalls nicht zu einer Säure oxydiren läfst, daher diefs Bromtoluol wohl als Orthobromtoluol zu betrachten ist. Das Toluol verhält sich somit gegen Brom und Salpetersäure ganz *gleichartig* und giebt Ortho- und Parabromtoluol oder -nitrotoluol und die so gebildeten Paraverbindungen lieferten bei der Oxy-

dation, worauf schon Fittig (Zeitschr. f. Chemie 1871, 179) hingewiesen hat, eine Carboxylverbindung. Die Orthoverbindungen verbrennen bei der Oxydation, aber nur wenn sie sehr saure Bestandtheile, wie Brom oder gar die Nitrogruppe enthalten.

Auf diese Weise hatten wir also fast reines flüssiges Bromtoluol (Orthobromtoluol) erhalten, als eine farblose, stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 181 bis 182°. Es konnte nun untersucht werden, wie viel und welche Sulfosäuren diese Verbindung liefern kann.

Merkwürdigerweise entstand aus dem Orthobromtoluol nur *ein* *) von den zwei Parabromsulfitoluolen sehr verschiedenes Orthobromsulfitoluol. Diese neue Sulfosäure ist dieselbe, welche Post in kleinen Mengen aus einem mit etwas Orthobromtoluol verunreinigten Parabromtoluol erhalten hat und welche später von Fr. G. C. Müller aus nicht vollständig gereinigtem flüssigem Bromtoluol in grofser Menge dargestellt und genau erforscht worden ist.

Orthobromsulfitoluol, $C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2OH$, *Nachweis, dafs aus Orthobromtoluol nur eine Sulfisäure entsteht.* — Die ganze Menge des ganz reinen flüssigen Bromtoluols wurde durch Schütteln und vorsichtiges Erwärmen mit Nordhäuser Schwefelsäure in die Sulfisäure übergeführt und das in grofsen zarten Tafeln krystallisirte Baryumsalz dargestellt. Die freie Säure bildet eine sehr lösliche Krystallmasse.

In der Mutterlauge dieses Baryumsalzes konnten weder Spuren von α- noch von γ-Salz entdeckt werden. Die Ana-

---

*) Vgl. Zeitschrift für Chemie 1871, 708; Anmerkung 3. (Dmochowsky.)

lysen von fünf Krystallisationen zeigten immer die gleiche Zusammensetzung.

Müller stellte das Baryumsalz sehr rein durch Fällen des Kalksalzes mit Chlorbaryum dar.

Die Lösung des Calciumsalzes, aus der Sulfisäure mit Kalk bereitet, wurde bis zur Krystallhaut eingedampft, der ausgeschiedene Krystallbrei von der Lauge getrennt, gelöst und heifs mit Chlorbaryum versetzt. Beim Erkalten krystallisirte das Baryumsalz aus und wurde einmal umkrystallisirt. Auf diese Weise gelang es leicht, 150 Grm. des Salzes rein zu erhalten.

Auch das Blei- und Strontiumsalz können auf diese Art gebildet werden. Die Salze dieser Säure sind mit den besten Eigenschaften ausgestattet. Sie sind von mittlerer Löslichkeit in Wasser, krystallisiren gut und verlieren ihr Krystallwasser meist erst über 100° und meist nicht über Schwefelsäure. Die Wasserbestimmungen konnten daher mit grofser Schärfe ausgeführt werden.

Die Löslichkeit der Salze bestimmte Müller in der Art, dafs er eine Menge des Salzes in einem Kölbchen mit Wasser überschüttete, oft umrührte und nach 24 Stunden eine dann abgewogene Menge der klaren Lösung eindampfte und den Salzrückstand wog.

Orthobromsulfitoluol-Baryum, $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ba + 2 H_2O$. — Das Baryumsalz bildet rhomboïdale Tafeln, die gewöhnlich zu mehreren mit den schmalen Seiten verwachsen sind.

I. Krystallisation :

1) 2,9690 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 180° 0,1750 Wasser. (Retschy.)

2) 2,9635 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 180° 0,1745 Wasser. (Retschy.)

3) 3,6855 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 180° 0,2145 Wasser. (Retschy.)

IV. Krystallisation :

4) 1,7215 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 180° 0,0960 Wasser. (Retschy.)

5) 1,4895 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 180° 0,0800 Wasser. (Retschy.)

6) 1,887 Grm. Salz gaben bei 180° 0,103 Wasser. (Müller.)

7) 1,1342 Grm. Salz gaben bei 180° 0,0598 Wasser. (Müller.)

8) 0,9224 Grm. Salz gaben bei 180° 0,0492 Wasser. (Müller.)

9) 1,6078 Grm. Salz gaben bei 110° 0,0855 Wasser. (Post.)

10) 1,2500 Grm. Salz gaben bei 180° 0,0670 Wasser. (Retschy.)

	Berechnet	
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ba$	637	94,65
$2 H_2O$	36	5,35
	673	100,00.

Gefunden $2 H_2O$:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
5,89	5,88	5,81	5,57	5,37	5,45	5,26	5,33	5,31	5,36.

IV. Krystallisation :

1) 1,6240 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,5940 schwefelsaures Baryum. (Retschy.)

2) 1,0990 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,3990 schwefelsaures Baryum. (Retschy.)

3) 1,050 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,3820 schwefelsaures Baryum. (Müller.)

4) 0,6735 Grm. wssserfreies Salz gaben 0,2458 schwefelsaures Baryum. (Post.)

5) 1,1830 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,4320 schwefelsaures Baryum. (Retschy.)

	Berechnet	
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	78,50
Ba	137	21,50
	637	100,00

Gefunden Ba :

1.	2.	3.	4.	5.
21,50	21,46	21,41	21,45	21,47.

1. Bei 14° erfordert das wasserfreie Salz 288 Th. Wasser zur Lösung.
2. Bei 17° erfordert das wasserfreie Salz 253 Th. Wasser zur Lösung.

Orthobromsulfitoluol-Calcium, $(C_6H_3Br . CH_3 . SO_2 . O)_2Ca$. — Diefs Salz wurde aus der freien Säure mit Doppelspath dargestellt. Das Salz krystallisirt nur äufserst langsam aus sehr eingeengten Lösungen in derben, rhombischen, durch Abstumpfung der spitzen Ecken sechsseitigen Tafeln, die mit den Kanten aneinander gewachsen sind. Zuweilen bildet es über 16 Quadratmillimeter grofse, dünne, klare Blätter. Das Salz ist wasserfrei.

1. 0,7460 Grm. lufttockenes Salz verloren bei 190° nur 0,0005 Wasser.
2. 0,7975 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 185° nur 0,0025 Wasser.

1. 0,7960 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1870 schwefelsauren Kalk. (Retschy.)
2. 0,529 Grm. bei 230° getrocknei gaben 0,054 Kalk. (Müller.)
3. 0,1855 Grm. bei 185° getrocknet gaben 0,0470 schwefelsauren Kalk (Post.)

	Berechnet		Gefunden 1.	2.	3.
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	92,59	—	—	—
Ca	40	7,41	7,37	7,29	7,45
	540	100,00.			

Bei 14° erfordert das Salz ungefähr 60 Th. Wasser zur Lösung.

Orthobromsulfitoluol-Blei, $(C_6H_3 . Br . CH_3 . SO_2O)_2Pb + 2 H_2O$. — Aus sehr gesättigter Lösung scheidet es sich in überaus zarten Blättchen ab, wenn dieselbe weniger gesättigt ist bildet es lange schmale Tafeln, welche fast als Nadeln erscheinen und zu Büscheln vereinigt das ganze Krystallisationsgefäfs durchsetzen. Bei 210° fängt es an sich zu zersetzen.

1. 0,3411 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0080 Wasser. (Post.)

2. 0,9712 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,0468 Wasser. (Müller.)

3. 1,1845 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,0565 Wasser. (Retschy.)

	Berechnet		Gefunden 1.	2.	3.
$(C_6H_3 . Br . SO_2O)_2Pb$	707	95,16	—	—	—
$2 H_2O$	36	4,84	2,35	4,82	4,76
	743	100,00.			

1,1275 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,4795 schwefelsaures Salz. (Retschy.)

	Gefunden		Berechnet
$(C_6H_3 . Br . SO_2O)_2$	500	70,72	—
Pb	207	29,28	29,04

0,2166 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,1884 Kohlensäure und 0,0440 Wasser. (Müller.)

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	23,76	23,72
H_{12}	12	1,69	2,25
Br_2	160	—	—
S_2	64	—	—
O_6	96	—	—
Pb	207	—	—
	707		

Ein Theil des Salzes löst sich bei 18° in 192 Theilen Wasser.

Orthobromsulfitoluol-Natrium, $C_6H_3Br . CH_3 . SO_2ONa + \frac{1}{2} H_2O$. — Das Salz wurde von Müller aus dem Baryumsalz mit kohlensaurem Natrium dargestellt. Retschy erhielt es aus den letzten Mutterlaugen des Baryumsalzes, da der kohlensaure Baryt etwas kohlensaures Natron enthielt. Das Salz bildet oft 20 Quadratmillimeter grofse, scharfbegrenzte, selten sehr derbe, meist aber ganz dünne rhomboïdale Tafeln von starkem Glanz.

1. 0,4350 Grm. gaben bei 180° 0,0145 Wasser. (Retschy.)
2. 0,9470 Grm. gaben bei 150° 0,0304 Wasser. (Müller.)

	Berechnet		Gefunden 1.	2.
$C_6H_3Br . CH_3 . SO_2ONa$	273	96,81	—	—
$^1/_2 H_2O$	9	3,19	3,33	3,21
	282	100,00.		

I. 0,3780 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0985 schwefelsaures Natrium. (Retschy.)

II. 0,9166 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,2390 schwefelsaures Natrium. (Müller.)

	Berechnet		Gefunden I.	II.
$C_6H_3 . Br . CH_3 . SO_2O$	250	91,58	—	—
Na	23	8,42	8,13	8,44
	273	100,00.		

Ein Theil des wasserfreien Salzes braucht bei 14° 19 Th. Wasser zur Lösung. Die Verbindung zersetzt sich bei 240° noch nicht.

Orthobromsulfitoluol-Kalium, $C_6H_3Br . CH_3 . SO_2 . OKa + {}^1/_2 H_2O$. — Diefs Salz wurde wie das Natriumsalz erhalten und bildet sich bei der Oxydation der Orthobromsulfisäure mit chromsaurem Kali, wenn nicht lange genug gekocht wird. Die Verbindung bildet Tafeln oder kleine dicke, kurze, weifse Nadeln.

I. 1,2025 Grm. verloren bei 140° 0,0370 Wasser. (Retschy.)

II. 1,2772 Grm. verloren bei 150° 0,0406 Wasser. (Müller.)

	Berechnet		Gefunden I.	II.
$C_6H_3 . Br . CH_3 . SO_2OKa$	289,2	96,98	—	—
$^1/_2 H_2O$	9	3,02	3,07	3,18
	298,2	100,00.		

I. 0,6380 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1900 schwefelsaures Kalium. (Retschy.)

II. 0,6230 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1865 schwefelsaures Kalium. (Müller.)

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$C_6H_3.Br.CH_3.SO_2O$	250	86,44	—	—
Ka	39,2	13,56	13,38	13,46
	289,2	100,00.		

Das *Strontiumsalz* stimmt mit dem Baryumsalz fast überein, es bildet auch langgestreckte Täfelchen.

Das *Kupfersalz* wurde durch genaue Zersetzung des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer erhalten. Auffallend ist seine grofse Löslichkeit. Es krystallisirt in grofsen dünnen, sehr schwach gefärbten Tafeln, welche leicht in ihrem Krystallwasser schmelzen und an der Luft verwittern.

Das *Zinksalz*, wie das vorhergehende Salz erhalten, ist leicht löslich. Es bildet zarte, namentlich getrocknet fast wie Silber glänzende Blättchen.

Das eben so erhaltene *Magnesiumsalz* ist leicht löslich und nicht besonders schön in kleinen Schuppen krystallisirbar.

Orthobromsulfurylchlorürtoluol, $C_6H_3CH_3.Br.SO_2Cl$. — Diefs Chlorid wurde aus dem ganz trocknen β-Orthobromsulfitoluol-Natrium und Phosphorchlorid gewonnen. Dasselbe bildet eine feste, farblose, nadelig-krystallinische Masse von stechendem Geruch. Sein Schmelzpunkt liegt bei 52 bis 53°. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, aus dem sie in grofsen Tafeln krystallisirt. Kochendes Wasser, selbst Wasser von 200° und Natronlauge zersetzen das Chlorid nur sehr langsam. Mit Alkohol bildet es ein Oel (den Aethyläther ?). Englische Schwefelsäure löst es schwer, rauchende Salpetersäure ohne Zersetzung. Das Chlorid scheint bei 250 bis 260° zu sieden, bei 260° tritt eine plötzliche Zersetzung ein; unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von schwefliger Säure, geht ein dem Bromtoluol ähnlich riechendes Oel ($C_6H_3.CH_3.Br.Cl$) über :

$$C_6H_3.CH_3.Br.SO_2Cl = C_6H_3CH_3BrCl + SO_2 \text{ (?)}.$$

Im luftverdünnten Raum destillirt diefs Chlorid unzersetzt.

Das Chlorid wurde mehrere Tage lang mit Wasser auf 200° erhitzt und nachher wurden mit der so gebildeten Säure genau *dieselben* Salze wie mit der zur Bildung des Chlorids verwendeten, nicht erhitzten Säure dargestellt. Daraus folgt, dafs *diese Sulfisäure durch Wärme bis zu 200° keine Umwandlung erleidet.*

0,2977 Grm. des Chlorids mit Kalk geglüht u. s. w. gaben 0,3715 AgClBr.

	Berechnet		Gefunden
$C_7H_6SO_2$	154	—	—
BrCl	115,5	42,86	43,48
	269,5.		

Orthobromsulfurylamidtoluol, $C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2 . NH_2$. — Diese schöne Verbindung wurde aus dem Chlorid durch Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammon bei gelinder Erwärmung dargestellt. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in siedendem Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether. Vorhandensein von Ammoniak befördert ihre Löslichkeit in Wasser. Mit Säuren verbindet sich das Amid nicht. Es krystallisirt aus Wasser in farblosen, glänzenden, zolllangen Nadeln und schmilzt bei 133 bis 134°. Es siedet über 290° unter Zersetzung (Abscheidung von SO_2).

0,3387 Grm. des Amids gaben bei 14° und 745 MM. Druck 17,25 CC. Stickgas.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2H_2$	236	—	—
N	14	5,60	5,87 (Müller.)
	250.		

Orthobromsulfhydrat, $C_6H_3 . CH_3 . Br . SH$. — Diese Verbindung ist leicht zu erhalten, wenn man das Sulfurylchlorür mit Zinn und Salzsäure nach bekanntem Verfahren erhitzt.

Sie bildet eine wasserhelle, lichtbrechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. In Wasser ist sie nicht, in Alkohol leicht löslich, mitt Wasserdampf flüchtig. Sie löst Schwefel und Jod und bildet mit Metallen schwerlösliche Salze. Das Bleisalz ist ein blendend hellgelber Niederschlag.

Orthobromtoluolbisulfid, $\begin{matrix} C_6H_3 . CH_3 . BrS \\ | \\ C_6H_3 . CH_3 . BrS \end{matrix}$. Das Natriumsalz des Sulfhydrats wurde so lange mit alkoholischer Jodlösung versetzt, als dieselbe noch entfärbt wurde, oder das Sulfhydrat wird mehrere Tage lang mit verdünnter Salpetersäure erhitzt. Das Bisulfid bildet weifse Flocken, die in Wasser gar nicht, in Alkohol wenig löslich sind und aus demselben in kleinen Nadeln krystallisiren. In Kohlenwasserstoffen, z. B. Xylol, ist es leicht löslich, aus einem Gemisch von Alkohol und Xylol krystallisirt das Bisulfid in farblosen langen Nadeln, die bei 76 bis 78^0 schmelzen.

0,2950 Grm. der Verbindung gaben 0,4540 Kohlensäure und 0,0938 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	41,58	41,97 (Müller.)
H_6	6	2,97	3,53
Br	80	—	—
S	32	—	—
	202.		

Orthobromsulfinitrotoluol; von F. C. G. Müller.

Es wurde reines entwässertes Orthobromsulfitoluol-Baryum fein zerrieben in kleinen Mengen in erwärmte rauchende Salpetersäure eingetragen. Es fand mäfsige Einwirkung statt. Nachdem das gebildete salpetersaure Baryum sich abgesetzt, wurde klar abgegossen und alle überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbade abgedampft. Die Nitrosäure hinterblieb

als schwach gelb gefärbter klarer, beim Erkalten krystallinisch erstarrender Syrup. Zur völligen Reinigung wurde sie in Aether gelöst, abfiltrirt und abgedunstet. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether äufserst löslich und zerfliefst an der Luft. Wird ihre wässerige Lösung über Schwefelsäure eingetrocknet, so lassen sich kleine, sternförmige, rasch zerfliefsende Nadeln mittelst einer Loupe beobachten. Die Säure (wie ihre Salze) hat einen sehr bitteren Geschmack. Durch Kochen derselben mit kohlensauren Basen wurden folgende fünf Salze dargestellt. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, krystallisiren aus Wasser sehr gut, jedoch nur (das Natriumsalz ausgenommen) in mikroscopischen, aber nichtsdestoweniger sehr scharf ausgebildeten Krystallen. Man konnte sich daher leicht darüber Gewifsheit verschaffen, ob die Säure einheitlich war oder nicht, wenn man gesättigte Lösungen der Salze auf einer Glasplatte eintrocknen liefs und unter dem Mikroscop betrachtete. Es konnte jedesmal eine schöne, vollkommen gleichartige Krystallisation beobachtet werden, ohne jede Spur einer anders geformten Beimischung.

1) *Orthobromsulfinitrotoluol-Baryum*, $(C_6H_2 . CH_3 . Br . NO_2 . SO_2O)_2Ba + 2 H_2O$. — Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Es krystallisirt aus verdünnten Lösungen in kleinen harten Warzen, aus gesättigten in kurzen abgeplatteten, zu Gruppen vereinigten Nadeln. Das Salz verliert sein Krystallwasser nicht über Schwefelsäure.

1. 0,7034 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bei 140° 0,0314 Wasser.
2. 0,9494 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bei 170° 0,0418 Wasser.
3. 0,2508 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bei 170° 0,2362 Wasser.

   0,2362 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0750 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden 1.	2.	3.
$(C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_2O)_2Ba$	727	—	—	—	—
$2H_2O$	36	4,72	4,46	4,40	4,46
	763.				

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_2O)_2$	590	—	—
Ba	137	18,84	18,67
	727.		

2) Das *Orthobromsulfinitrotoluol-Calcium*, $(C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_2O)_2Ca$, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und scheidet sich schwierig in kleinen wasserfreien Krystallen ab.

3) Das *Orthobromsulfinitrotoluol-Blei*, $(C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_2O)_2Pb + 2H_2O$. — Das Salz scheidet sich aus heifser gesättigter wässeriger Lösung in kleinen mikroscopischen Krystallen (Weberschiffchen) ab.

0,3378 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben bei 150° 0,0150 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_2O)_2Pb$	797	—	—
$2H_2O$	36	4,32	4,44
	833.		

4) *Orthobromsulfinitrotoluol-Kalium*, $C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_2OKa$, krystallisirt wie das Bleisalz und giebt weder über Schwefelsäure noch bei 190° getrocknet Wasser ab.

5) *Orthobromsulfinitrotoluol-Natrium*, $C_6H_2.CH_3.Br.NO_2.SO_2ONa + 1H_2O$. — Das Salz krystallisirt in zolllangen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln aus Wasser; es ist weniger löslich als die vorhergehenden Salze.

0,2034 Grm. dreimal umkrystallisirtes Salz gaben über Schwefelsäure kein Wasser ab, bei 140° 0,0108 Grm.

0,4506 Grm. wasserfreies Salz gaben bei 16° und 752,5 MM. Druck 18,5 CC. Stickgas.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2ONa . NO_2$	318	94,64	—
H_2O	18	5,36	5,31
	336	100,00.	
$C_6H_2 . CH_3 . Br . SO_2ONa . O_2$	304	—	—
N	14	4,40	4,77
	318.		

Orthobromsulfibenzoësäure, $C_6H_3 . COOH . Br . SO_2OH$;
von G. Retschy.

Die Salze dieser Säure wurden aus ganz reinem, analysirtem Orthobromsulfitoluol-Baryum dargestellt. Bei der Oxydation desselben wird ein sehr grofser Theil der Verbindung verbrannt.

Das beste Verfahren ist, die Säure mit Chromsäure zu oxydiren. Auf die aus 20 Grm. reinem Baryumsalz erhaltene Menge des Orthobromsulfitoluols wurden 20 Grm. Kaliumbichromat und 10 Grm. Schwefelsäure, verdünnt mit 40 Grm. Wasser ungefähr 12 Tage lang (bis zur Grünfärbung der Lösung) gekocht. Dabei entsteht viel Essigsäure, die leicht nachgewiesen werden konnte. Die grüne Lösung wurde auf dem Wasserbad stark eingedampft, dann mit Wasser und kohlensaurem Baryum gekocht und die Lösung abfiltrirt. Aus der letzteren schieden sich nach dem Eindampfen zwei Krystallisationen von Orthobromsulfitoluol-Baryum aus. Aber aus der letzten weiter eingeengten Mutterlauge bildeten sich endlich grofse Blätter des folgenden Kaliumsalzes der Orthobromsulfibenzoësäure.

Saures Orthobromsulfibenzoësaures Kalium, $C_6H_3 . COOH . Br . SO_2OK + {}^1/_2 H_2O$. — Das Salz krystallisirt aus wässeriger Lösung in grofsen naphtalinartigen zarten Blättern.

0,4405 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 100° 1,0130 Wasser.

0,4275 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1170 schwefelsaures Kalium.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_3.COOH.Br.SO_2OK$	319	97,26	—
$^1/_2 H_2O$	9	2,74	2,95
	328	100,00.	
$C_6H_3.COOH.Br.SO_2O$	280	87,78	—
K	39	12,22	12,39
	319	100,00.	

Neutrales orthobromsulfibenzoësaures Baryum, $C_6H_3.Br.\left.\begin{matrix}SO_2O\\COO\end{matrix}\right\}Ba + 2H_2O$. — Das Kaliumsalz wurde mit starker Schwefelsäure erhitzt, die freie Orthobromsulfibenzoësäure mit Aetherweingeist ausgezogen, dieselbe an Baryum durch Kochen mit kohlensaurem Baryum gebunden und die Baryumsalzlösung sehr stark eingedampft, bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt und dann Alkohol über die Salzlösung geschichtet.

Das Salz scheidet sich dann in langen, farblosen, glänzenden, äufserst feinen, büschelförmig vereinten Nadeln ab, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Das Salz verliert über Schwefelsäure Krystallwasser.

0,4135 Grm. lufttrockenes Salz verloren über Schwefelsäure und bei 150° 0,0330 Wasser.

0,3805 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,2110 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_3.Br.\left.\begin{matrix}COO\\SO_2O\end{matrix}\right\}Ba$	416	92,04	—
$2H_2O$	36	7,96	7,98
	452	100,00.	
$C_6H_3.Br.\left.\begin{matrix}SO_2O\\COO\end{matrix}\right\}$	279	67,07	—
Ba	137	32,93	32,58
	416	100,00.	

Neutrales orthobromsulfibenzoësaures Blei, $C_6H_3Br\left.\begin{matrix}SO_2O\\COO\end{matrix}\right\}Pb + 2H_2O$. — Das Salz wurde durch Kochen der aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschiedenen

Säure mit kohlensaurem Blei dargestellt. Es krystallisirt in zarten kleinen weifsen glänzenden Nadeln.

0,3125 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0210 Wasser.

0,2915 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1815 schwefelsaures Blei.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_3Br . \left.\begin{matrix} SO_2O \\ COO \end{matrix}\right\} Pb$	486	93,11	—
$2 H_2O$	36	6,89	6,72
	522	100,00.	
$C_6H_3Br . \left.\begin{matrix} SO_2O \\ COO \end{matrix}\right\}$	279	57,41	—
Pb	207	42,59	42,50
	486	100,00.	

Neutrales (?) orthobromsulfibenzoësaures Calcium. — Das Salz aus der freien Säure mit Doppelspath dargestellt, bildet lange seideglänzende Nadeln von überaus grofser Löslichkeit.

Sulfitoluol(Meta-); von F. C. G. Müller.

In einer reinen Lösung des Orthobromsulfitoluol-Baryums wurde 7 Tage lang eine Wasserstoffentwickelung durch Natriumamalgam unterhalten. Als eine kleine Menge der mit Salpetersäure abgeschiedenen, mit salpetersaurem Silber von Bromwasserstoffsäure befreiten und von der eingetrockneten Salzmasse durch Ausziehen mit starkem Alkohol getrennten Sulfisäure keinen Bromgehalt mehr zeigte, wurde die neue Säure in folgender Art abgeschieden.

Das Alkali wurde an Schwefelsäure gebunden, das schwefelsaure Natron, welches beim Eindampfen und bei der Abkühlung der Lösung auskrystallisirte, wurde entfernt und die endlich gänzlich eingetrocknete letzte Lauge mit Phosphorchlorid (PCl_5) erwärmt. Auf Wasserzusatz schied sich das in Wasser unlösliche Chlorid der Sulfisäure ab. Dasselbe

wurde gewaschen und dann mit Wasser bei 130° zersetzt. Die entstandene Lösung der Säure endlich wurde eingedampft und die Salzsäure durch einen Luftstrom entfernt. Das Sulfitoluol wurde so als krystallisirt erstarrender Syrup erhalten.

Die Salze dieser Säure sind in Wasser und Alkohol sehr löslich.

1) *Sulfitoluol-Baryum*, $(C_6H_4CH_3 . SO_2O)_2Ba + 2H_2O$. — Dieses Salz, erhalten durch Kochen der freien Säure mit reinem kohlensaurem Baryum, ist weder aus Wasser noch aus Alkohol deutlich krystallisirt zu erhalten. Nur zuweilen zeigt das weifse Pulver des abgeschiedenen Salzes strahliges Gefüge.

0,8791 Grm. gaben bei 180° 0,0534 Wasser.

0,3466 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1680 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_4 . CH_3 . SO_2O)_2Ba$	479	93,01	—
$2 H_2O$	36	6,99	6,07
	515	100,00.	
$(C_6H_4 . CH_3 . SO_2O)_2$	342	71,40	—
Ba	137	28,60	28,50
	479	100,00.	

2) *Sulfitoluol-Blei*, $(C_6H_4 . CH_3 . SO_2 . O)_2Pb + 2H_2O$. — Das Salz, aus der Säure mit kohlensaurem Blei dargestellt, ist in Alkohol und Wasser sehr löslich. Aus seiner gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt es in zu Rosetten vereinigten Blättern. Läfst man ein Tröpfchen der Lösung auf einer Glasplatte eintrocknen, so erblickt man mit Hülfe des Mikroscops scharf zugespitzte, zu schönen sternförmigen Gruppen vereinigte Blätter, ohne eine Spur von anders geformten Krystallen. Versetzt man die gesättigte alkoholische Lösung mit viel Aether, so fällt das Salz sofort in kleinen glänzenden, sich schnell zu Boden setzenden Täfelchen aus. Aus ganz wasserfreiem Alkohol ist es leicht in zolllangen

Nadeln zu erhalten. Das entwässerte Salz zieht höchst begierig Wasser an, es ist diefs beim Wägen zu bemerken.

1. Salz aus der alkoholischen Lösung mit Aether gefällt :

I. 1,1637 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben bei 160° 0,0701 Wasser.

II. 0,4250 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben bei 160° 0,0242 Wasser.

2. Salz aus Wasser krystallisirt :

III. 0,4458 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,0286 Wasser.

IV. 0,6006 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,0380 Wasser.

I. 0,4172 Grm. entwässertes Salz gaben 0,2304 schwefelsaures Blei.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
$(C_6H_4 . CH_3 . SO_2O)_2Pb$	549	93,85	—	—	—	—
$2 H_2O$	36	6,15	6,02	5,70	6,41	6,33
	585	100,00.				

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_4 . CH_3 . SO_2 . O)_2$	342	62,30	—
Pb	207	37,70	37,73
	549	100,00.	

Sulfitoluol-Calcium, $(C_6H_4 . CH_3 . SO_2 . O)_2Ca$. — Dieses Salz ist, ähnlich dem citronensauren Kalk, ausgezeichnet durch die Eigenschaft in der Kälte leichter löslich zu sein als in der Wärme. Aus Wasser konnte es seiner grofsen Löslichkeit halber nicht krystallisirt erhalten werden. Beim Erwärmen seiner gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich in kleinen glänzenden Täfelchen aus, welche beim Erkalten sofort wieder gelöst werden. Weder aus eingetrockneter wässeriger Lösung erhalten, noch aus siedendem Alkohol durch Abfiltriren auf ein erwärmtes Filter gewonnen, giebt es bis zu 200° erhitzt Wasser ab.

0,3443 Grm. des trockenen Salzes gaben 0,0524 Kalk.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_4 . CH_3 . SO_2O)_2$	342	89,53	—
Ca	40	10,47	10,87
	382	100,00.	

Sulfitoluol-Natrium, $C_6H_4 . CH_3 . SO_2ONa + {}^1/_2 H_2O$. — Das Salz, erhalten aus der freien Säure und kohlensaurem Natrium und durch Ausziehen der eingetrockneten Masse mit Alkohol, krystallisirt unvollkommen aus Wasser, ziemlich gut aus wasserfreiem Alkohol in grofsen glänzenden Blättern.

0,2002 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bei 140° 0,0096 Wasser.

0,2192 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0404 schwefelsaures Natrium.

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_4 . CH_3 . SO_2 . ONa$	194	95,57	—
$^1/_2 H_2O$	9	4,43	4,79
	203	100,00.	

	Berechnet,		Gefunden
$C_6H_4 . CH_3 . SO_2O$	171	88,14	—
Na	23	11,86	11,88
	194	100,00.	

Sulfitoluol-Kalium, $C_6H_4 . CH_3 . SO_2OK + {}^1/_2 H_2O$. — Das Salz wurde wie das Natriumsalz dargestellt. Es ist leicht löslich in Wasser und scheidet sich aus starkem Alkohol, in dem es weniger löslich ist, in naphtalinartigen grofsen Blättern ab. Das Salz giebt über Schwefelsäure kein Wasser ab.

I. 0,3246 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 150° 0,0142 Wasser ab.

II. 0,7100 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bei 150° 0,0291 Wasser ab.

0,3114 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1324 schwefelsaures Kalium.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$C_6H_4 . CH_3 . SO_2OK$	210,2	95,90	—	—
$^1/_2 H_2O$	9	4,10	4,37	4,10
	219,2	100,00.		

	Berechnet		Gefunden
$C_6H_4 . CH_3 . SO_2O$	171	—	—
K	39,2	18,65	17,96

Toluolsulfurylchlorür, $C_6H_4 . CH_3 . SO_2Cl$. — Diese Verbindung wurde aus dem reinem Kaliumsalz mittelst Phosphor-

chlorid dargestellt und bildet eine in Wasser unlösliche, klare, ganz schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit durchdringendem Geruche. Sie erstarrt nicht bei — 10° und zersetzt sich mit Wasser selbst bei 130° nicht.

α-Toluolsulfurylamid, $C_6H_4 . CH_3 . SO_2NH_2$. — Das Amid entsteht durch Erwärmung des eben besprochenen Chlorids mit Ammoniak. Vom Salmiak trennt man die eingetrocknete Verbindung durch Ausziehen mit Aether. Das Amid ist in Aether, Alkohol und ammoniakalischem Wasser leicht löslich. Es krystallisirt aus Wasser bei 40° in grofsen Tafeln, bei 20° in zarten Nadeln. Die Verbindung schmilzt stets bei 90 bis 91°.

0,3287 Grm. des Amids gaben 0,5850 Kohlensäure und 0,1669 Wasser.

0,4305 Grm. des Amids gaben 33 CC. Stickgas bei 23° und 748 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	49,12	49,29
H_9	9	5,26	5,73
N	14	8,18	8,50
S	32	—	—
O_2	32	—	—
	171.		

Toluolsulfhydrat, (Toluolsulfyl) $C_6H_4 . CH_3 . SH$. — Diese Verbindung wird leicht aus dem Chlorid erhalten durch Zinn und starke Salzsäure, als eine lichtbrechende, schwere Flüssigkeit, von heftigem Geruch. Das Sulfhydrat ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, ist mit Wasserdampf flüchtig und bleibt bei — 10° flüssig. Es löst Schwefel und Jod und wirkt ätzend auf die Haut. Mit Metalllösungen liefert es schwer lösliche Verbindungen. Durch mehrtägiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure verwandelt es sich in das *Toluolbisulfid*, $(C_6H_4 . CH_3)_2S_2$. — Dasselbe stellt ein, bei — 22° nicht fest werdendes Oel dar. Es ist nicht in Wasser, aber

in Alkohol, Aether und Xylol löslich. Es siedet unter Zersetzung bei ungefähr 150°. Von starker Salpetersäure wird es in eine braune, harzige Masse verwandelt, während verdünnte Säure ohne alle Einwirkung bleibt.

Die Sulfi-gruppe (SO_2OH) *tritt innerhalb weiter Wärmegrenzen (80—160°) an dieselbe Stelle in das krystallisirte Bromtoluol;* von G. Weifs.

Um die hier zu behandelnde Frage zu entscheiden, schien der Nachweis zu genügen, dafs die eine Sulfisäure, welche, wie gezeigt worden ist, so vorherrschend aus krystallisirtem Bromtoluol und rauchender Schwefelsäure bei 80° entsteht, auch aus krystallisirtem Bromtoluol und rauchender Schwefelsäure bei 160 bis 180° entsteht.

Man konnte dann annehmen, dafs die Wärme die Bildung der Säuren nicht wesentlich beeinflufst, also, was hier nur bewiesen werden soll, die Natur der Verbindung die Stelle des eintretenden Bestandtheiles bedingt.

Auf die Bildung von etwas Bisulfisäure mufste man natürlich gefafst sein.

Auf vollkommen reines, krystallisirtes Bromtoluol liefs man rauchende Schwefelsäure bei 160° C einwirken. Die hierdurch gewonnene Sulfisäure wurde genügend mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryum gesättigt, die Salzlösung filtrirt, eingedampft und dem Auskrystallisiren überlassen. Das Baryumsalz wurde aber nicht in ausgebildeten Krystallen erhalten, sondern seine Krystallisation wurde stets durch eine kleine Verunreinigung gestört. Es wurde daher nur ein kleiner Theil der Salzlösung einer ganz langsamen Krystallisation überlassen. Der gröfsere Theil wurde von Baryum befreit und die eingedampfte und getrocknete Säure mit Phosphorchlorid behandelt und das gebildete Chlorid mit kohlensaurem Ammon versetzt. Das so erzeugte Amid wurde aus

Wasser krystallisirt in langen Nadeln erhalten, die sogleich genau den Schmelzpunkt des β-Parabromsulfurylamidtoluol zeigten, aus der Mutterlauge schied sich eine schleimartig fein verfilzte Krystallmasse ab, die noch fast denselben Schmelzpunkt zeigte, also nur wenig verunreinigt sein konnte. Es hatte sich also bei 160° dieselbe Monosulfiverbindung wie bei 80° aus krystallisirtem Bromtoluol und Schwefelsäure gebildet.

Das bei 100° gebildete:

β-Parabromsulfiamidtoluol, $(C_6H_3 . CH_3 . Br . (SO_2 . NH_2))$, bildete lange Nadeln, die bei 166° schmolzen.

0,4850 Grm. desselben gaben 0,5962 Kohlensäure und 0,1422 Wasser.

0,1364 Grm. desselben gaben bei + 6° C. und 753 MM. Druck 6,7 CC. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	33,60	33,52
H_8	8	3,20	3,27
N	14	5,60	5,92
$Br + S + O_2$	144	—	—
	250.		

Aus der angeführten sehr verdünnten Lösung des Baryumsalzes krystallisirten dünne Tafeln von folgender Zusammensetzung:

β-Parabromsulfitoluol-Baryum, $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ba + 1 H_2O$.

0,8340 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben bei 200° 0,0227 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ba$	637	97,26	—
H_2O	18	2,74	2,72
	655	100,00.	

0,1527 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0558 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	78,500	—
Ba	137	21,50	21,47
	637	100,00.	

Aus dem Baryumsalz wurde noch das Bleisalz dargestellt. *β-Parabromsulfitoluol-Blei*, $(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Pb + 3 H_2O$; das Salz bildet lange, weifse, dichtgedrängte Nadeln.

0,2554 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben bei 180° 0,0200 Wasser.
0,2354 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1003 schwefelsaures Blei.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Pb$	707	92,91	—
$3 H_2O$	54	7,09	7,8
	761.		

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	70,72	—
Pb	207	29,28	29,18
	707	100,00.	

Die isomeren Abkömmlinge des Bromtoluols gehen durch Wärme nicht ineinander über; von N. Terry und G. Retschy.

Es wurde zunächst gezeigt, dafs die β-Parabromsulfisäure bis 210° erhitzt und dann in das Amid übergeführt dasselbe Amid liefert, wie die nicht erhitzte Säure. Das mit Säure, welche auf 210° erhitzt worden war, und das mit derselben Säure vor der Erhitzung dargestellte Amid schmolzen beide bei 166°. Die Stickstoffbestimmung dieser Amide ist schon früher aufgeführt worden. Eine Verbrennung dieser beiden Amide gemischt, gab folgende Zahlen :

0,5185 Grm. gaben 0,6425 Kohlensäure und 0,1855 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	33,60	33,78
H_8	8	3,20	3,97
$N + Br + S + O_2$	158	—	—
	250.		

Ferner wurde aus ganz reinem Baryumsalz, dessen Analyse hier folgt, die Säure abgeschieden.

1,5510 Grm. lufttrockenes Salz gaben beim Erhitzen auf 180° 0,0445 Wasser.

1,5065 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,5515 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden (Retschy)
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ba$	637	97,26	—
H_2O	18	2,74	2,86
	655	100,00.	

	Berechnet		Gefunden (Retschy)
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	78,50	—
Ba	137	21,50	21,52
	637	100,00.	

Die eine Hälfte der Säure dieses Baryumsalzes wurde darauf 6 Stunden lang auf 185 bis 190° erhitzt und dieser Theil dann wieder in 2 Theile getheilt und aus dem einen ein Baryumsalz, aus dem anderen das Amid dargestellt.

Das so erhaltene Baryumsalz krystallisirte genau wie das zur Vergleichung aus der nicht erhitzten Säure noch einmal dargestellte Baryumsalz in dünnen Tafeln.

I. 1,2340 Grm. des lufttrockenen Salzes aus der auf 185° erhitzten Säure gaben bei 216° 0,0340 Wasser.

II. 1,6440 Grm. des lufttrockenen Salzes aus der auf 80° erhitzten Säure gaben bei 216° 0,0475 Wasser.

I. 1,2000 Grm. des wasserfreien Salzes der auf 185° erhitzten Säure gaben 0,4410 schwefelsaures Baryum.

II. 1,5965 Grm. des wasserfreien Salzes der auf 80° erhitzten Säure gaben 0,5855 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden (Retschy) I.	Gefunden (Retschy) II.
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2Ba$	637	97,26	—	—
H_2O	18	2,74	2,75	2,88
	655	100,00.		

	Berechnet		Gefunden (Retschy) I.	Gefunden (Retschy) II.
$(C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O)_2$	500	78,50	—	—
Ba	137	21,50	21,60	21,56
	637	100,00.		

Endlich wurde nachgewiesen, dafs das Chlorid des Orthobromsulfitoluols 10 Tage lang auf 200° mit Wasser erhitzt dieselbe Säure giebt, aus der das Chlorid gebildet worden war, und bei deren Darstellung nur auf 80° erwärmt worden war. (Müller Seite 41.)

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dafs die hier besprochenen isomeren Verbindungen nicht durch Wärme von ungefähr 200° verändert werden können.

Schlufsbetrachtungen;

von H. Hübner.

1. Man kann die hier aufgeführten Verbindungen wohl unbedingt als rein bezeichnen, erstens da dieselben in sehr bestimmt ausgeprägten Gestalten krystallisiren, und zweitens da die von verschiedenen Untersuchern oft wiederholten Analysen, von zu verschiedenen Zeiten dargestellten sehr grofsen Mengen der Hauptverbindungen, stets genau zu derselben Zusammensetzung (derselben Menge Krystallwasser u. s. w.) führten.

Auch sind die schönen Krystalle der Hauptverbindungen keine isomorphen Mischungen isomerer Verbindungen, da die wiederholt aus ihnen dargestellten schmelzbaren Verbindungen, hauptsächlich die isomeren Amide, aber auch Chloride und Sulfhydrate, stets *unveränderliche* und *verschiedene* Schmelzpunkte zeigten. Der Schmelzpunkt isomorpher Mischungen wird sich beim Umkrystallisiren der gemischten Krystalle aber ändern, wenn die die Mischung zusammensetzenden Verbindungen, wie hier, ungleiche Löslichkeit und verschiedene Schmelzpunkte zeigen. Aus verschiedenen Lösungsmittelmen-

gen, von verschiedenen Wärmegraden werden daher verschiedene Mischungen isomorpher Verbindungen mit verschiedenen Schmelzpunkten auskrystallisiren.

Die hier besprochenen Verbindungen stören sich, wie man leicht beobachten kann, in ihrer Krystallisation, sie scheinen sich daher nicht zu einem Krystall vereinigen zu können.

2. *Ueber die Stellung der Bestandtheile in den aus Brom und Toluol gebildeten Bromtoluolen und Abkömmlingen.* — Das Brom steht in diesen Verbindungen im Phenyl (C_6H_5), da bei Vertretung des Wasserstoffs durch O und OH in dem Methyl (CH_3) der Bromsulfitoluole und des krystallisirten Bromtoluols das Brom nicht austritt.

Auch die Sulfigruppe (SO_2OH) tritt unter diesen Umständen nicht aus, demnach steht auch diese im Phenyl (C_6H_5).

Für die Nitrogruppe ist in den untersuchten Verbindungen die Stellung im Phenyl ebenfalls höchst wahrscheinlich (obgleich die Nitroverbindungen nicht oxydirt wurden), da man bisher nicht beobachtet hat, dafs die Nitrogruppe unter den hier besprochenen Umständen in das Methyl (CH_3) eintritt.

Die Stellung, welche die Sulfi-Gruppe zum Methyl und Brom in dem Methybenzol einnimmt, ist, wie gezeigt wurde, von dem Wärmegrad, welcher bei dem Eintritt der genannten Gruppe herrscht, innerhalb weiter Grenzen nicht abhängig; noch sicherer wurde festgestellt, dafs die einmal eingetretenen Bestandtheile durch ziemlich hohe Wärmegrade nicht verschoben werden.

Wir können also mit Sicherheit annehmen, dafs innerhalb der eingehaltenen Wärmegrade die isomeren Verbindungen und ihre Abkömmlinge *nicht* ineinander übergehen, daher die Schlüsse auf die Stellung der eingeführten Bestandtheile, die aus diesen Untersuchungen gezogen werden können, nicht durch Verschiebungen der Atome beeinträchtigt werden.

Das krystallisirte Bromtoluol kann sehr wohl die Paraverbindung sein, da *nur zwei* Bromsulfiverbindungen aus ihm entstehen, wie diefs bereits angegeben ist. Ich werde in nächster Zeit eine noch nicht beendete Prüfung dieser Annahme veröffentlichen.

Das flüssige hier untersuchte Bromtoluol ist von dem krystallisirten sehr scharf durch seine ihm eigenthümliche Sulfisäure unterschieden, und da es nur eine Sulfisäure liefert, so mufs ein Wasserstoffatom in ihm, wie gesagt, besonders geneigt sein sich durch saure Bestandtheile vertreten zu lassen.

Lassen wir nun folgende Annahmen gelten, so ergeben sich folgende Beziehungen für die Lage der Bestandtheile (CH_3, Br, SO_2OH) im Benzol. Es läfst sich dann angeben ob diese Bestandtheile benachbart oder möglichst fern oder in einer mittleren Lage zwischen diesen zwei äufsersten Lagen zu einander liegen.

Nehmen wir zunächst nur um die Verhältnisse anschaulich zu machen an :

1. Das Benzol habe eine der von Kekulé aufgestellten Formeln oder doch eine sehr ähnliche, da diese Formeln alle Eigenschaften des Benzols umfassen, besonders wenn man mit Kekulé die Kohlenstoffatome des Benzols zu den benachbarten Kohlenstoffatomen hin gleichartig gebunden erachtet *).

2. Es giebt nur je drei isomere Abkömmlinge vom Benzol mit je zwei von Wasserstoff verschiedenen Bestandtheilen, (also

*) Bei dieser Gelegenheit sei es mir zu bemerken gestattet, dafs meiner Ansicht nach die unserem thatsächlichen Wissen weit vorauseilende Auffassung der Formeln als Bewegungsgesetze *nicht* zwei oder unendlich viele Formeln einschliefst. *Das Bewegungsgesetz ist dann eben die Formel*, nicht aber eine bestimmte Lage der Atome, ebenso wenig wie die verschiedenen Lagen eines bewegten Senkels verschiedene Senkelgesetze bedingen.

nur je drei isomere Abkömmlinge vom Toluol mit einem von Wasserstoff verschiedenen Bestandtheile).

3. Die Salicylsäure und die Verbindungen, welche sich durch Vertretung ihrer COOH- und OH-Gruppe bilden lassen, gehören in die sogenannte Orthoreihe (1 : 2).

4. Das Brom vertritt, wenn es auf Toluol einwirkt, dieselben Wasserstoffatome wie die Schwefelsäure und die Salpetersäure, wenn diese auf Toluol einwirken.

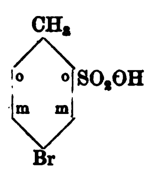
I. *Stellung der Bromatome im krystallisirten und flüssigen Bromtoluol.*

Da die Schwefelsäure wie die Salpetersäure mit Toluol eine Ortho- (1 : 2) und krystallisirte Para- (1 : 4) Verbindung giebt, so ist auch hier anzunehmen, dafs aus Brom und Toluol Ortho- und krystallisirtes Para-bromtoluol entstanden seien. Der Umstand, dafs aus dem Parabromtoluol nur zwei Monosulfisäuren sich bilden lassen, könnte, wie gesagt, für die Parastellung von CH_3 zu Br angeführt werden, ebenso wie seine Oxydirbarkeit zum *höchst* schmelzenden Bromcarboxylbenzol.

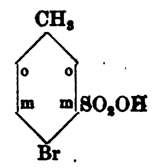
II. *Stellung der Sulfigruppe*

a) *im krystallisirten Parabromtoluol.*

In dem β-Parabromsulfitoluol steht die SO_2OH-Gruppe an der sogenannten Orthostelle zum Methyl, wie diefs daraus hervorgeht, dafs nach Entfernung des Broms, wie früher aufgeführt worden ist, die Orthosulfitoluolverbindung entsteht, welche mit Kali geschmolzen vorherrschend Salicylsäure giebt. Demnach mufs die zweite Sulfiverbindung des krystallisirten Bromtoluols, da nur noch *eine* andere Art von Stellen für die Sulfigruppe übrig bleibt, eine Metasulfibromverbindung sein. Es leiten sich daher vom krystallisirten Parabromtoluol folgende Sulfiverbindungen ab :



β-Parabromsulfitoluol = Parabrom-orthosulfimethyl-benzol, die Para- und Ortho-Stellung bezogen auf das Methyl (CH_3).

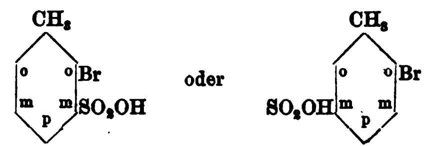


α-Parabromsulfitoluol = Parabrommetasulfimethyl-benzol, die Para- und Ortho-Stellung bezogen auf das Methyl (CH_3).

II. *Stellung der Sulfigruppe*

b) *im flüssigen Orthobromtoluol.*

Da ferner aus dem Orthobromsulfitoluol weder die Ortho- noch die Para-sulfitoluolsäure entsteht, so mufste hier eine *neue* Sulfosäure die Metasulfotoluolsäure entstanden sein; das Orthobromsulfitoluol ist demnach :



Orthobrom-metasulfi-methyl-benzol, die Ortho- und Meta-Stellung bezogen auf Methyl (CH_3).

Vom Parabromtoluol.

I. *α-Reihe.*

1) $C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2 . O = A$; 2) $C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2O . NO_2 = B$; 3) $C_6H_3 . COO . Br . SO_2O = C$; 4) $C_6H_4 . CH_3 . SO_2O = D$.

1) $A_2Ba + 7\,H_2O$; 2) $A_2Pb + 3\,H_2O$; 3) $A_2 . Sr + 7\,H_2O$; I. [$C_6H_3.CH_3.Br.SO_2.NH_2$ (Schmp 152°)].

1) $B_2Ba + H_2O$; 2) $B_2Pb + 2\frac{1}{2}\,H_2O$; 3) $B_2 . Sr + 5\,H_2O$; 4)

1) $CBa + \frac{1}{2}\,H_2O$; 2) $CPb + 2\,H_2O$; 3) 4) CCa; 5) 6) $CH . Ka + H_2O$.

II. *β-Reihe.*

1) $A_2Ba + H_2O$; 2) $A_2Pb + 3\,H_2O$; 3) $A_2 . Sr + H_2O$; 4) $A_2Ca + 4\,H_2O$; 5) $ANa + 1\,H_2O$; 6)

1) $B_2Ba + 2\,H_2O$; 2) $B_2Pb + 3\,H_2O$; 3) $B_2 . Sr + 7\,H_2O$; 4) 5) BNa 6)

1) CBa 2) 3) 4) CCa; 5) 6)

1) $D_2Ba + H_2O$; 2) $D_2Pb + 4\,H_2O$; 3) 4) D_2Ca; 5) 6) $DKa + H_2O$;

7) $A_2Mg + [8\frac{1}{2}\,H_2O]$; 8) $A_2Cu + 7\,H_2O$.

7) 8) $B_2Cu + 6\,H_2O$; 9) $BrAg$. I. [$C_6H_3.CH_3.Br.SO_2.NH_2$ (Schmp. 166°)].

II. [$C_6H_4 . CH_3 . SO_2 . NH_2$ (Schmp. 152°)].

Vom Orthobromtolul.

1) $A_2Ba + 2\,H_2O$; 2) $A_2Pb + 2\,H_2O$; 3) 4) A_2Ca; 5) $A . Na + \frac{1}{2}H_2O$; 6) $A.Ka + \frac{1}{2}\,H_2O$.

1) $B_2Ba + 2\,H_2O$; 2) $B_2Pb + 2\,H_2O$; 3) 4) B_2Ca; 5) $B . Na + H_2O$; 6) $B . Ka$.

1) $CBa + 2\,H_2O$; 2) $CPb + 2\,H_2O$; 3) 4) 5) ; 6) $CKa + \frac{1}{2}\,H_2O$.

1) $D_2Ba + 2\,H_2O$; 2) $D_2Pb + 2\,H_2O$; 3) 4) D_2Ca; 5) $DNa + \frac{1}{2}\,H_2O$; 6) $DKa + \frac{1}{2}\,H_2O$.

I. [$C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2 . NH_2$ (Schmelzp. 133°)]. IV. [$C_6H_4.CH_3.SO_2.NH_2$ (Schmelzp. 90°)].

II. [$C_6H_3 . CH_3 . Br . SO_2Cl$ (Schmelzp. 52°)].

III. [$(C_6H_3 . CH_3 . Br)_2S_2$ (Schmelzp. 77°)].

3. *Gesetzmäfsigkeiten im Krystallwassergehalt; sogenannte Molekular-Verbindungen; Werthigkeit.* — Da die Verbindungen bei ganz verschiedenen Wärmegraden oder ganz verschieden leicht an wasserentziehende Mittel ihr Krystallwasser abgeben, so ist es schwer verschiedene Verbindungen in Beziehung auf ihren Krystallwassergehalt zu vergleichen. Man müfste die krystallwasserhaltigen Verbindungen wenigstens von sehr niederen Wärmegraden ab bis zu ihrer Entwässerung beobachten. Aus diesem Grund hat man wahrscheinlich so selten bisher Gesetzmäfsigkeiten im Krystallwassergehalt erkannt.

Bei der einen Reihe der hier beschriebenen Salze bietet sich eine günstige Gelegenheit ihren Krystallwassergehalt zu vergleichen, da sich diese Salze in der Leichtigkeit der Abgabe des Wassers sehr gleichartig verhalten. Auch kann bei diesen Salzen der Einflufs von Veränderungen der Verbindung auf den Krystallwassergehalt beobachtet werden.

Für solche Betrachtungen sind natürlich nur ganz reine leicht krystallisirende, ihr Wasser nicht zu leicht verlierende und bei Erhitzung über den Entwässerungswärmegrad noch beständige Salze mit ausgeprägter Gestalt zu wählen.

Betrachten wir die hier beschriebene Orthoreihe, so sehen wir eine wohl kaum zufällige Uebereinstimmung im Wassergehalt der bei der Analyse gleichartig behandelten Salze mit gleichem Metallgehalt (der Menge und Art nach) unabhängig von ziemlich starken Unterschieden in der Zusammensetzung des sauren Bestandtheils des Salzes.

In den übrigen Reihen tritt eine solche Gesetzmäfsigkeit nicht hervor. Der Grund hiervon liegt wohl in der grofsen Verschiedenheit der Leichtigkeit mit der diese Salze ihr Wasser verlieren.

Vielleicht enthalten die drei Reihen ursprünglich bei einem sehr niederen Wärmegrad alle gleichen Wassergehalt bei glei-

chem Metallgehalt, da die Unterschiede in ihrer Zusammensetzung wohl nicht gröfser sind als die Unterschiede in den sauren Bestandtheilen, die in der Orthoreihe keine Aenderung im Krystallwassergehalt hervorrufen, aber das Krystallwasser der einzelnen Verbindungen der Parareihen entweicht bei sehr verschiedenen Wärmegraden.

Aus dem Angeführten läfst sich auch erklären, warum oft bei Salzen einer Säure mit einer gleichen Anzahl ungleicher aber sehr ähnlicher Metallatome ein gleicher Wassergehalt auftritt.

Diese Unveränderlichkeit des Krystallwassergehaltes bei wechselnder Zusammensetzung des sauren Bestandtheils in der Orthoreihe spricht dafür, dafs das Metall in diesen Salzen das Wasser bindet. Neue Versuche in anderen Reihen sollen diese bisher noch ziemlich willkürliche Annahme prüfen.

Aufser dieser Aufnahme durch Metall kann aber sicher, wenn auch seltener eine Aufnahme von Wasser veranlafst werden durch andere in bestimmter Art verbundene Grundstoffe, z. B. durch die (C.O.H) Aldehyd-, (CO) Kohlenoxyd-, (NH_2) Amido-, (SO_2OH-Gruppe?) u. A., auch wohl ungesättigte oder sich aufschliefsende mehrfach gebundene Kohlenwasserstoffe (?) können Wasser binden. Diese Verbindungen, welche durch Vermittelung dieser Gruppen Wasser aufnehmen, werden häufig nicht als Krystallwasserverbindungen *) betrachtet, sind aber oft schwer von den sogenannten eigentlichen Krystallwasserverbindungen zu unterscheiden, besonders wenn

*) Man sollte überhaupt nicht von Krystallwasserverbindungen sprechen, da zu ihnen doch wohl auch die Verbindungen mit Wasser, die man in gewissen Lösungen annehmen mufs, zu rechnen sind. Jedenfalls bedingt das Wasser die Krystallisation der Verbindung nicht anders wie z. B. das Brom, wenn es beim Eintritt in Toluol krystallisirtes Bromtoluol bildet.

diese Verbindungen nur mit Metall verbunden untersucht werden können.

Die hier vertretene Ansicht enthält den Gedanken einer Verbindung der vollständig gebundenen Metallatome mit Wasser oder dessen Bestandtheilen (in vorläufig unbekannter Vertheilung vielleicht als H und OH ?). Diese Verbindung wäre dann genau ebenso zustandegekommen wie sonst die Vereinigung ungesättigter Atome.

Es fragt sich, dürfen wir uns diese Ansicht über die Natur der Krystallwasserverbindungen bilden oder müssen wir diese Verbindungen von den übrigen chemischen Verbindungen trennen? Giebt es überhaupt verschiedene Arten der chemischen Verbindungen?

Man pflegt jetzt zu unterscheiden zwischen chemischen Verbindungen, bedingt durch die sogenannte Werthigkeit der Grundstoffe, und zweitens Molecular-Anlagerungen, d. h. eine Vereinigung durch eine Anziehung, die von gesättigten Verbindungen ausgeht.

Diese zweite Art der Verknüpfung ist meiner Ansicht nach jedenfalls immer noch eine chemische Vereinigung d. h. eine solche, die bedingt wird durch Anziehung von als Einheit auftretenden kleinen Massen, die sich daher in bestimmten Verhältnissen vereinigen, nicht aber wie bei den sonstigen Molecularanziehungen durch die Gesammtwirkung willkürlich zu verändernder Massen; z. B. durch Zusammenpressen der Stoffe, d. h. indem man mehr Atome als vorher in ihren gegenseitigen Wirkungskreis drängt (wie diefs bei Aenderung der Dichtigkeit und Festigkeit vieler Stoffe geschehen kann); oder durch das Einlagern in Zwischenräume, vielleicht unter Mitwirkung einer Art von Massenanziehung auch wohl äufserer Druckwirkungen, sowie man sich den Hergang beim Lösen denken kann *).

---

*) Lothar Meyer sieht in seinem ausgezeichneten Buch „Die modernen Theorien der Chemie“ 2. Aufl. 1872, 278, einen Zu-

Also auch hier bei den sogenannten Molecular-Verbindungen verbinden sich durch die Natur der Stoffe bedingte Einheiten in bestimmten Verhältnissen. Fragen wir, wo kommen diese den chemischen Kräften ganz gleichartig wirkenden Verbindungskräfte dieser Verbindungen her, so werden wir gezwungen den Atomen diese Kraftwirkungen zuzuschreiben, da jede Massenwirkung mit Kräften begabte Einheiten voraussetzt. Die Atome waren also vordem für diese Verhältnisse *nicht* vollständig gebunden oder nur in leicht (ohne Spaltung) *) sich lösender Art verknüpft, sie konnten also noch Bestandtheile aufnehmen; ein oder viele Atome der Verbindung konnten andere Atome aufnehmen; oder wie diefs auch bei anerkannten chemischen Verbindungen vorkommt, es konnte durch die vereinte Wirkung gleicher oder verschiedenartiger Atome auf ein hinzutretendes Atom eine Verbindung entstehen. Wollen wir also nicht ganz künstliche Annahmen machen über die Herkunft der nach Art der chemischen Kräfte wirkenden Anziehungen von (für andere Verhältnisse) sogenannten gesättigten Verbindungen, so müssen wir die Verbindungskraft auf die Atome zurückführen. Damit fallen die Molecular-Verbindungen mit einer Art der gewöhnlichen chemischen Verbindungen zusammen, und zweitens müssen wir dann

---

sammenhang zwischen dem Lösen in Wasser und der Verbindung mit Krystallwasser in dem Umstand, dafs durch Wärme abgespaltenes Krystallwasser sogleich löst, wie sollte aber abgespaltenes also gewöhnliches und meist sogar erwärmtes Wasser, in Berührung mit Salzen, die es lösen kann, diese nicht lösen?

*) So wie man sich die Chloraufnahme des Quecksilbers bei der Chlorürbildung denken kann: Hg = Hg + Cl-Cl = ClgHg-HgCl. Derartige theilweise Vereinigungen der Grundstoffatome in Verbindungen wie im freien Zustand sind nicht abzuleugnen, da sonst schwer erklärlich bleiben müfste, warum in der einwerthigen NO_2-Gruppe die zwei Sauerstoffatome nur zweiwerthig sind, vertretbar durch zwei Wasserstoffatome.

den chemischen Atomen *aber nur* unter verschiedenen Verhältnissen verschiedene Werthigkeit zuschreiben.

Es wird häufig befürchtet, dafs wenn diese zweite Annahme richtig ist, der Begriff der Werthigkeit unsicher wird, es würde diefs natürlich für die Erkenntnifs dieser Verhältnisse vollständig nebensächlich sein. Diesem Glauben möchte ich aber entgegentreten durch folgende Darlegung meiner Ansicht über die Werthigkeit.

Die Werthigkeit drückt die Anzahl der Haftpunkte (Pole) chemischer Atome im Gaszustand aus (d. h. in dem letzten Zustand, in den die auseinander rückende *Wärme* die Stoffe zu versetzen vermag), gemessen durch irgend eine gemeinsame Einheit.

Man kann sich nun denken, dafs bei den einfachsten Verbindungen, die nur aus *zwei* Grundstoffen bestehen, im Gaszustand beim Erhitzen bis vor dem Zerfall in die Grundstoffe nur die stärksten Anziehungskräfte zur Wirkung kommen. Wir stellen also in diesen sicher bestimmten Grundlagen die Anzahl der stärksten Anziehungskräfte zwischen zwei Grundstoffen fest, und zwar hat man bisher keinen Grund diese Kräfte für ungleich grofs zu halten. Wir bestimmen aber hierdurch nicht die Gesammtzahl der Haftpunkte auch für niedere Wärmegrade *). Bei Verbindungen mit mehr als zwei Grundstoffen kann die Wirkung der Atome auf einander zu verschiedenartig sein um hier benutzt werden zu können.

Diese stärksten Anziehungswirkungen können nun entweder wirklich kräftiger sein als die übrigen, müssen dann aber immer in derselben Reihenfolge sich sättigen und Umlagerungen bedingen, wenn nicht die stärksten Anziehungskräfte sich gegenseitig binden, damit nicht verschiedenartige Sättigungen der schwachen und starken Zugkräfte durch dieselben

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 475.

Atome nicht beobachtete Isomerien anzeigen. [z. B. PCl_3. Br_2 verschieden von PCl_3Br . $ClBr$ u. s. w.]

Wahrscheinlicher ist wohl, dafs alle die Zugkräfte gleich stark sind, bei der Vereinigung von zwei Grundstoffen in verschiedenen Verhältnissen aber eine gewisse Anzahl der Kräfte nur kräftiger erscheint, da die wachsende Abstofsung *) der in grofser Anzahl zugeführten gleichen (oder chemisch gleichartigen) Grundstoffe eine Grenze schaffen mufs, bei deren Ueberschreitung ein Theil derselben sich ablöst. Die die Zerlegung einer Verbindung unterstützenden Wirkungen können natürlich diese Grenze verschieben.

Die letzte Grenze der Werthigkeit *für die höchsten Wärmegrade* ist als sichere Grundlage wesentlich nur für die bekanntesten Grundstoffe bestimmt, ihr Zuwachs an Werthigkeit für andere Verhältnisse (niedere Wärmegrade) kann überall, da wo man das Atomgewicht der atomreicheren Verbindung oder den hinzutretenden Zuwachs bestimmen kann, festgestellt werden.

In späteren Zeiten wird man daher wahscheinlich viel genauer das verschiedene Verhalten der Grundstoffe zwischen verschiedenen Wärmegrenzen angeben müssen.

Die so bestimmten stärksten Werthigkeiten brauchen aber nicht die kleinste Anzahl der auftretenden Werthigkeiten auszudrücken, denn man kann einem Grundstoffatom andere Grundstoffatome, die es bei dem Wärmegrad bis vor der gänzlichen Auflösung der Verbindung festhalten kann, durch andere Mittel, z. B. starke chemische Anziehungskräfte und starke Hitze, ganz oder theilweise entziehen. So geht die Kohlensäure

---

*) Eine Abstofsung gleichartiger Atome mufs man wohl annehmen, da sonst schwer erkärt werden kann, warum z. B. die NO_2-Gruppe im Nitrobenzol den Eintritt des Chlors verhindert und doch die drei NO_2-Gruppen im $CH(NO_2)_3$ den Austausch des H befördern.

durch Glühhitze und Kohlenstoff in Kohlenoxyd über. Wir haben also im Kohlenoxyd eine ungesättige Verbindung, in der der Kohlenstoff ungesättigter ist als der Kohlenstoff, wenn er sich selbst bei den höchsten Wärmegraden mit einem im Ueberschufs zugeführten Stoff vereinigt. Die Verbindungsunfähigkeit des Kohlenoxydes bei niederen Wärmegraden beeinträchtigt natürlich diese Betrachtungen nicht, denn auch der Kohlenstoff verbindet sich bei niederen Wärmegraden nicht mit Sauerstoff, diese ganze Betrachtung bezieht sich auf die Verbindungstemperatur; daher also überhaupt derartige ungesättigte Verbindungen in keiner Beziehung die Grundlagen unserer Betrachtung stören können.

Man könnte nun gewifs wie diefs häufig geschieht die ungesättigten Atome „weniger werthige“ nennen, so lange man aber einen an einem Pol nicht belasteten Magneten nicht einpolig nennt, halte ich es für ungeeignet ein durch leicht erkennbare Mittel theilweise entlastetes Atom, *unter Bedingungen die ihm mehr zu tragen erlauben*, ein weniger werthiges Atom zu nennen.

Ferner die bei der höchsten Temperatur vor dem Zerfall der Verbindungen in die Grundstoffe auftretende Werthigkeit führt man nur deshalb zur Kennzeichnung des Atoms ausschliefslich an, da sie allein scharf bestimmbar ist.

In unserem Fall scheint nun die Aufnahme des Krystallwassers wesentlich durch eine Mehrwerthigkeit der Metallatome bedingt zu werden, da in der Orthoreihe das Krystallwasser bei sehr starken Umwandlungen des sauren Bestandtheils gleich bleibt, wenn nur derselbe Metallgehalt in dem Salze vorhanden ist; auch kann der saure Bestandtheil der Salze verzweifacht werden auf dieselbe Menge Metall ohne den

Wassergehalt zu ändern, daher diese Salze wohl die Formel $C_6H_3 . Br . COO . SO_2OBa + 2 H_2O$ und nicht $(C_6H_3Br . COO . SO_2O_2Ba)_2 + 4 H_2O$ *) haben möchten, wenn es erlaubt ist aus diesen wenigen Beispielen schon Schlüsse zu ziehen.

Endlich scheint die Stärke, mit der das Wasser von den Salzen gehalten wird, ungemein von der Lagerung der Bestandtheile in dem sauren Salzbestandtheil abhängig zu sein, daher alle diese isomeren Salze, die vielleicht alle gleiche Wassermengen aufnehmen, diese bei sehr verschiedenen Wärmegraden abgeben und so bei vielen Wärmegraden ungleich gewässert erscheinen.

Göttingen, im Juni 1873.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs;

von *S. W. Johnson.*

(Eingelaufen den 13. Juni 1873.)

Die Zubereitung des Natronkalks, wie er bisher zur Bestimmung des Stickstoffs nach Varrentrapp's und Will's Methode dargestellt wurde, ist bekanntlich ein mühsamer und beschwerlicher Procefs. Das Eindampfen der Mischung von Natronlauge und Kalk zur Trockne und hauptsächlich das Schmelzen und Pulverisiren der getrockneten Masse nehmen ungemein lange Zeit in Anspruch und man mufs einige Erfahrung haben, um ein Product zu erlangen, das einestheils hinlänglich schmelzbar ist, um die Verbrennung einer Substanz zu vergewissern, andererseits aber nicht in dem Grade

*) Es können aber gewifs in vielen Fällen beide Arten von Salzen entstehen.

feucht ist, dafs es aufschwillt, die Röhre verstopft, das Durchleiten der Luft erschwert, oder gar durch Ausblasen der Röhre einen Verlust der ganzen Analyse veranlafst.

Der Schreiber dieses Artikels verfiel auf den Gedanken, dafs diese Unannehmlichkeiten gänzlich umgangen werden könnten, wenn, wie es wahrscheinlich schien, eine Mischung von kohlensaurem oder schwefelsaurem Natrium- und Calciumhydroxyd bei erhöhter Temperatur ihre Radicale austauschen und dabei Natriumhydroxyd und kohlensaures oder schwefelsaures Calcium bilden würden. Versuche weisen nach, dafs die eben genannten Mischungen vollständige Stellvertreter für den Natronkalk bei der Verbrennung einer Anzahl stickstoffhaltiger Körper sind, und es steht zu erwarten, dafs sie in allen Fällen Anwendung finden werden, wo Natronkalk gebraucht wird.

Die nachfolgenden Verbrennungen wurden mit kohlensaurem Natrium und gelöschtem Kalke gemacht. Das kohlensaure Salz wurde dadurch aus dem verkäuflichen doppeltkohlensaurem Natrium gefertigt, dafs man letzteres so lange erhitzte, bis es keine Feuchtigkeit mehr abgab. Der gelöschte Kalk wurde auf ähnliche Weise getrocknet.

1. Hippursäure (0,500 Grm.) wurde mit einer Mischung von ungefähr gleichen (dem Mafse nach) Theilen von kohlensaurem Natrium und gelöschtem Kalke verbrannt. Die Röhre wurde in der gewöhnlichen Weise gefüllt. Das Ammoniak wurde in einer titrirten Säure gesammelt und volumetrisch bestimmt. Die Analyse ergab 7,60 pC. Stickstoff; berechnete Menge 7,80 pC.

2. Fischguano. Der getrocknete Rückstand von der „Menhadenölbereitung“ wurde mit Quarzsand zerrieben, um die Gräten zu pulverisiren und mit derselben Mischung wie unter Nr 1. verbrannt. Er gab 8,25 pC. Stickstoff. Ein Theil derselben Probe früher mit dem gewöhnlichen Natronkalk analysirt gab 8,20 pC. Stickstoff.

3. Fischguano. Eine andere Probe (0,500 Grm.) mit einer ähnlichen Mischung gab 8,43 pC. Stickstoff. Vergleiche Versuch Nr. 8.

4. Wasserfreies Blutlaugensalz, 0,300 Grm. mit einer Mischung von gleichen Gewichten von kohlensaurem Natrium und gelöschtem Kalke gab 22,80 pC. Stickstoff; berechneter Stickstoff 22,80 pC.

5. Eine Wiederholung von Nr. 4 gab gleicherweise 22,80 pC. Stickstoff.

6. Fischguano, eine dritte Probe (0,500 Grm.), gab mit derselben Mischung, wie sie in den beiden letzten Versuchen angewendet wurde, 6,74 pC. Stickstoff. Vergleiche Versuch Nr. 9.

In den folgenden Versuchen wurden Mischungen von wasserfreiem schwefelsauren Natrium (durch Trocknen des krystallisirten Salzes dargestellt) und gelöschtem Kalke angewendet.

7. Harnsäure (0,250 Grm.) mit einer Mischung von ungefähr gleichen (dem Maſse nach) Theilen von schwefelsaurem Natrium und gelöschtem Kalke gab 33,38 pC. Stickstoff; berechnet 33,33 pC.

8. Fischguano; dieselbe Probe wie in Nr. 3, mit einer ähnlichen Mischung wie im vorhergehenden Versuche verbrannt gab 8,53 pC. Stickstoff.

9. Fischguano, von derselben Probe wie in Nr. 6, wurde mit einer Mischung von 2 Theilen (dem Gewichte nach) gelöschtem Kalke und 1 Theil wasserfreiem schwefelsaurem Natrium verbrannt und gab 6,84 pC. Stickstoff.

Zwei Versuche wurden mit Mischungen von Kochsalz (geschmolzen und pulverisirt) und gelöschtem Kalke gemacht.

10. Wasserfreies Blutlaugensalz (0,300 Grm.) mit einer Mischung von 1 Theil Kochsalz und 2 Theilen gelöschtem Kalke gab 21,83 pC. Stickstoff; berechnet 22,80 pC.

11. Eine Wiederholung des vorigen Versuchs mit der Abänderung, daſs 2 Theile Kochsalz und 1 Theil gelöschter Kalk oder ungefähr gleiche Volumina angewendet wurden. Resultat 21,43 pC. Stickstoff.

Zwei weitere Verbrennungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

12. Gelöschter Kalk allein mit 0,250 Grm. Harnsäure gab 32,64 pC. Stickstoff; berechnet 33,33 pC.

13. Kohlensaures Natrium gab bei Weitem zu wenig Stickstoff; die exacte Summe wurde nicht bestimmt.

Die Versuche von Nr. 1 bis 9 zeigen zur Genüge, dafs gelöschter Kalk in Verbindung mit kohlensaurem sowohl als schwefelsaurem Natrium für derartige Analysen verläfslich ist.

Die Mischung mit dem kohlensauren Salze ist vielleicht vorzuziehen, da die zwei Bestandtheile, nach obiger Art zubereitet, nach dem Volumen, das in diesen Versuchen nahezu von gleichem Gewichte war, gemischt werden können. Sie sintert in der Röhre eher etwas mehr zusammen, als die Mischungen mit dem schwefelsauren Salze, die in den Versuchen verwendet wurden. Was das Sintern anbelangt, so bestand die beste Mischung mit dem schwefelsauren Salze ebenfalls aus gleichen Theilen dem Volumen nach, oder dem Gewichte nach aus 2 Theilen des schwefelsauren Salzes auf 1 Theil gelöschten Kalk. Indessen gab der Versuch Nr. 9, in dem die Verhältnisse umgekehrt waren, ein gutes Resultat, obschon das Sintern verhältnifsmäfsig gering war.

Die Mischung mit dem kohlensauren Salze mag überhaupt leichter zu bereiten sein, als die mit dem schwefelsauren Salze. Das kohlensaure Salz kann auf die oben beschriebene Weise aus dem sehr reinen „doppelt-kohlensauren Natrium“ der Droguisten dargestellt werden, oder auch dadurch, dafs man abgespülte Krystalle von dem einfach-kohlensauren Natron in mit Papier bedeckten Gefäfsen verwittern läfst. Das so erhaltene Pulver wird mit dem trockenen gelöschten Kalke zu wiederholten Malen durch ein Sieb geschlagen und auf diese Weise innig gemischt. Dieser neue Natronkalk wird am bequemsten aufbewahrt in gläsernen Fruchtgefäfsen, deren Glasdeckel durch eine starke eiserne Schraubenklammer auf einen Caoutchoucring gedrückt wird.

Das Unvermögen des gelöschten Kalks, für sich allein Wasserstoff genug zu liefern (Versuch Nr. 12), um mit allem Stickstoff Ammoniak zu bilden, ist zweifelsohne seinem Verluste an Wasser in einer niederen Rothglühhitze zuzu-

schreiben. Dadurch geschieht es, dafs die letzten Antheile Stickstoff, die in Form von Cyansalzen oder in anderen schwer zu verbrennenden Verbindungen, wie Blutkohle, zurückbleiben, oder aber auch vielleicht einige flüchtige Verbrennungsproducte nicht Wasserstoff genug finden, um in Ammoniak verwandelt zu werden.

Die Thatsache, dafs eine Mischung von Kochsalz und gelöschtem Kalke (Versuche Nr. 10 und 11) kein besseres Resultat giebt, als gelöschter Kalk allein, zeigt, dafs durch Erhitzen kein Natron aus ihnen gebildet wird. Der Inhalt der mit dieser Mischung gefüllten Röhren war nach der Verbrennung etwas zusammengeschrumpft und zerborsten, aber kaum zusammenhängend und zerfiel beim Berühren leicht zu Pulver.

Die vollständige Reaction, die mit den anderen Mischungen erhalten wurde, zeigt, dafs während deren Verbrennung Natriumhydroxyd in bedeutender Menge erzeugt wird, und es scheint, dafs die Unlöslichkeit oder Cohäsion des kohlensauren und schwefelsauren Calciums dessen Bildung bei beginnender Schmelzung der Mischung aus den entsprechenden Natriumsalzen bestimmt, wie diefs auch in ihren wässerigen Lösungen geschieht.

Die Thatsache, dafs Mischungen, die zur Hälfte und darüber aus kohlensauren oder schwefelsauren Salzen bestehen, so energisch wirken im Vergleiche mit dem mehr alkalischen Natronkalke von Varrentrapp und Will, findet ihre Erklärung theilweise darin, dafs sie sich in einem ausnehmend feinen Zustande der Zertheilung befinden. Ihre Bestandtheile kommen zur Verwendung nicht als durch gröbere mechanische Zertheilung erhaltene Pulver, sondern in dem Zustande einer überaus feinen und gleichmäfsigen Zertheilung, das Resultat des chemischen Verlustes oder Gewinns der Elemente

des Wassers und im Falle des kohlensauren Natriums, der Kohlensäure.

Mein Freund, Herr Georg W. Hawes, hat alle die oben erwähnten Versuche mit grofser Geschicklichkeit und Sorgfalt ausgeführt, und es macht mir Vergnügen, meinen Dank für seine werthvollen Leistungen auszusprechen.

Laboratorium der Sheffield Scientific School. New-Haven Conn., den 18. October 1872.

Ueber den Atakamit;

von *E. Ludwig.*

(Eingelaufen den 4. Juni 1873.)

Die bis jetzt über den Atakamit vorliegenden Untersuchungen haben nicht alle übereinstimmende Resultate ergeben, vielmehr zeigen sich in den letzteren so bedeutende Abweichungen, dafs man aus ihnen die folgenden Formeln gerechnet hat:

I. $Cu_2ClO_3H_3$.

II. $Cu_4Cl_2O_9H_{12}$.

III. $Cu_8Cl_4O_{15}H_{18}$.

Zu der Formel I. führen die Analysen des Atakamits von Proust, Klaproth, Davy, Ulex, Mallet und Bibra; die Resultate der Analysen von Field und einer zweiten von Proust sprechen für die Formel II. und endlich ist mit der Formel III. das Ergebnifs nur einer Analyse von Berthier in Einklang zu bringen.

Wenn man jeder der angeführten Analysen gleichen Werth beimifst, so sind nur die zwei Fälle möglich, dafs

entweder als „Atakamit" drei verschiedene chemische Verbindungen bezeichnet werden, oder dafs zu den Analysen Material von verschiedenem Grade der Reinheit verwendet wurde.

Die unter III. angeführte Formel dürfte vorläufig ohne Weiteres zu streichen sein, da für dieselbe nur *eine einzige*, und zwar *unvollständige* Analyse von Berthier vorliegt; als unvollständig mufs diese Analyse bezeichnet werden, weil in derselben der Wasserstoff nicht direct bestimmt, sondern das Wasser aus dem Verluste berechnet ist. Für die Formel II. sprechen nur zwei Analysen, von welchen wieder nur die von Field vollständig ist, indem sie directe Wasserbestimmungen enthält, während die hierher gehörige Analyse von Proust das Wasser als berechnet aufführt. Man wird demnach von der Formel II. nicht Umgang nehmen können, so lange nicht etwa nachgewiesen ist, dafs das von Field zur Analyse verwendete Material nicht tadellos war.

Die Mehrzahl der Analysen spricht, wie schon erwähnt, für die Formel I., und auch der von Debray *) nach verschiedenen Methoden künstlich dargestellte Atakamit zeigte die dieser Formel entsprechende Zusammensetzung.

Herr Professor Tschermak stellte mir mit bekannter Freundlichkeit eine Anzahl prächtiger, vollkommen reiner Atakamitkrystalle von *Wallaroo* in Australien zur Verfügung, mit denen ich die in dieser Notiz zu beschreibenden Versuche anstellte.

Zunächst wurde eine Analyse ausgeführt; es kam mir dabei vor Allem darauf an, eine von groben Fehlern möglichst freie Wasserstoffbestimmung zu erzielen, und da diefs durch blofses Erhitzen des Minerals nicht gelingt, indem dabei immer auch etwas Salzsäure entweicht, so mufste nach Art einer Elementaranalyse das gepulverte Mineral unter entsprechenden

---

*) Bull. soc. chim. 7, 104.

Vorsichtsmafsregeln mit chromsaurem Blei gemengt, im Verbrennungsrohre geglüht und das dabei entstandene Wasser im Chlorcalciumrohre angesammelt und gewogen werden.

Die folgenden Daten zeigen, dafs die Zusammensetzung des Atakamits von Wallaroo der Formel I. entspricht.

1. 1,036 Grm. Atakamit gaben 0,67 Chlorsilber und 0,005 Silber, entsprechend 16,16 pC. Chlor, ferner 0,766 Kupferoxyd, entsprechend 59,02 pC. Kupfer.
2. 0,619 Grm. Atakamit gaben 0,402 Chlorsilber und 0,002 Silber, entsprechend 16,17 pC. Chlor.
3. 1,034 Grm. Atakamit mit chromsaurem Blei im Verbrennungsrohre geglüht lieferten 0,14 Wasser, entsprechend 1,51 pC. Wasserstoff.

	Theorie		Versuch		
			1.	2.	3.
Cu_2	126,8	59,45	59,03	—	—
Cl	35,5	16,64	16,16	16,17	—
O_3	48,0	22,50	—	—	—
H_3	3,0	1,41	—	—	1,51
	213,3	100,00.			

Nach einer mit 3,0245 Grm. Substanz vorgenommenen Bestimmung ist das spec. Gewicht 3,7688.

Die bekannten chemischen Eigenschaften des Atakamits habe ich durch einige Angaben über dessen Verhalten beim Erhitzen zu ergänzen, deren Kenntnifs mir zur Beurtheilung der Constitution dieses Minerals nicht unwichtig erscheint.

Beim Erhitzen erweist sich der Atakamit als eine sehr beständige Verbindung, bei 190° C. bleibt er noch ganz unverändert und erst bei 200° C. beginnt Zersetzung, die aber, wenn die Temperatur nicht steigt, nur sehr langsam verläuft; selbst bei 250° geht die Zerlegung noch sehr träge vor sich, so dafs mehrere Tage erforderlich sind, um dieselbe zu Ende zu führen. Die Resultate dieser Zersetzung sind Wasserdampf und ein braunschwarzes, sehr hygroscopisches Pulver, das ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferchlorid ist, indem

Wasser aus demselben Kupferchlorid auszieht, während Kupferoxyd zurückbleibt. Steigt die Temperatur beim Erhitzen des Atakamits über 250°, so entweicht nebst dem Wasser auch etwas Chlorwasserstoff und der feste Rückstand ist dann natürlich ärmer an Chlor; offenbar wirkt in diesem Falle der Wasserdampf auf das Kupferchlorid zersetzend ein. Als in einem Versuche der Atakamit bei 280° bis zum constanten Gewichte erhitzt worden war, fanden sich in dem Rückstande nur 13,26 pC. Chlor (auf die nicht erhitzte Substanz berechnet), während in dem unzersetzten Atakamit nach den oben angeführten Analysen 16,16 und 16,17 pC. enthalten waren.

Gegen Wasser zeigt der Atakamit grofse Widerstandsfähigkeit. Gepulverter Atakamit wurde mit Wasser in ein dickwandiges Glasrohr eingeschmolzen, allmälig bis auf 200° C. erhitzt und mehrere Stunden bei dieser Temperatur erhalten; es erfolgte dabei keine bemerkenswerthe Einwirkung, das Mineral blieb unverändert.

Was die chemische Constitution des Atakamits anbelangt, so hat man denselben bisher allgemein als eine moleculare Verbindung eines Kupferoxychlorids mit Wasser aufgefafst; in diesem Sinne bezeichnet Rammelsberg *) den Atakamit als ein „wasserhaltiges, basisches Kupferchlorid“ und Geuther **) stellt folgende zwei Constitutionsformeln auf:

A. $$Cu\begin{cases}O(Cu[O(CuCl)])\\O(CuCl)\end{cases} + 3\,H_2O$$

B. $$Cu\begin{cases}OH\\O(CuCl)\end{cases} + 2\,H_2O.$$

Während in der Formel *A.* aller Wasserstoff als molecular angelagertes Wasser erscheint, unterscheidet die Formel *B.* einen als Wasser und einen in der Form einer Hydroxylgruppe vorhandenen Wasserstoff. Abgesehen davon, dafs bei der Construction der Formel *B.* sich ein Fehler eingeschlichen

---

*) Handbuch der Mineralchemie S. 191.

**) Lehrbuch der Chemie 1870, S. 491.

hat, indem keine der vorhandenen Analysen auf 2 Atome Kupfer 5 Atome Wasserstoff aufweist, erscheint es mir nach den vorliegenden Beobachtungen ganz unzulässig, dem Wasserstoff im Atakamit eine zweifache Rolle zuzuschreiben.

Nach dem Verhalten des Atakamits bei höherer Temperatur, insbesondere vermöge seiner grofsen Beständigkeit, halte ich es für nothwendig, die Ansicht aufzugeben, dafs das Wasser ähnlich dem Krystallwasser molecular angelagert sei; geht doch erstens Wasser erst bei einer verhältnifsmäfsig sehr hohen Temperatur fort, und sobald Wasserbildung stattfindet, zerfällt die Verbindung total, indem ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferchlorid und nicht ein Kupferoxychlorid zurückbleibt, wie man es erwarten müfste, wenn der Atakamit eine Verbindung von Kupferoxychlorid mit Wasser wäre; überdiefs ist der Rückstand, welcher beim Erhitzen des Atakamits bis zum constanten Gewichte bleibt, nicht etwa im Stande, unter Aufnahme von Wasser in die ursprüngliche Verbindung überzugehen; das Kupferchlorid dieses Rückstands nimmt wohl als hygroscopische Substanz Wasser begierig auf, kann aber durch genügende Wassermenge gelöst und von dem schwarzen Kupferoxyde getrennt werden.

Wollte man den Atakamit als eine moleculare Verbindung von Kupferchlorid und Kupferhydroxyd ($CuCl_2 + 3 CuH_2O_2$) betrachten, so stünde dieser Ansicht die Erfahrung über die schon unter 100° C. erfolgende Zersetzung des Kupferhydroxyds entgegen, wenn man nicht etwa zu der Annahme seine Zuflucht nähme, dafs die Gegenwart des Kupferchlorids diese leichte Zersetzbarkeit modificire. Durch ein solches Raisonnement wäre aber entschieden nichts gewonnen.

Es scheint mir nach den gegebenen Beobachtungen unzweifelhaft, dafs der Wasserstoff zu der Constitution des Atakamitmoleculs wesentlich beiträgt, und dafs derselbe gerade so, wie in den Hydroxyden der Metalle, in der Form der

Hydroxylgruppe darin vorhanden ist. Construirt man demgemäfs eine Constitutionsformel, so mufs das Kupfer als vierwerthig fungiren, und je nachdem man die oben unter I. angeführte Formel oder das Doppelte derselben als Molecularformel annimmt, erscheinen im ersten Falle die Kupferatome doppelt, im zweiten Falle einfach, dafür aber ringförmig, aneinander gebunden, wie die beiden folgenden Schemata zeigen:

$$\begin{array}{l} Cu(OH)Cl \\ \Vert \\ Cu(OH)_2 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} (OH)_2Cu & - & CuCl_2 \\ | & & | \\ (OH)_2Cu & - & Cu(OH)_2 \end{array} .$$

Durch diese Formeln wird die Beständigkeit des Atakamits erklärt und eben so die vollständige Zerlegung, wenn beim Erhitzen der Wasserstoff als Wasser austritt.

Aehnliche Verhältnisse, wie beim Atakamit, findet man bei einem anderen Kupferminerale, dem *Brochantit*, welcher nach den analytischen Ergebnissen nach der Formel $Cu_4SO_{10}H_6$ zusammengesetzt ist. Da mir in der letzten Zeit Herr Dr. A. Schrauf freundlichst eine genügende Menge von sehr sorgsam ausgesuchten reinen Krystallen dieses Minerals von Rezbanya (IV. Varietät nach Schrauf) zur Untersuchung überliefs, so war ich in der angenehmen Lage, auch darüber einige Erfahrungen zu sammeln. Die Analyse führte zunächst zu der oben angeführten Formel, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet		Gefunden
Cu_4	253,6	56,16	56,37
S	32	7,09	6,96
O_{10}	160	35,43	—
H_6	6	1,32	1,33
	451,6	100,00.	

Der Brochantit ist für höhere Temperaturen noch unempfindlicher, als der Atakamit, selbst bei 300° C. bleibt er noch ganz unverändert und erst bei noch höherer Temperatur entweichen Wasserdämpfe, während ein schwarzbraunes Pulver

zurückbleibt, das nach seinem Verhalten gegen Wasser ein Gemenge von schwefelsaurem Kupfer und Kupferoxyd ist; Wasser nimmt nämlich aus demselben schwefelsaures Kupfer auf und hinterläfst schwarzes Kupferoxyd.

Unter Berücksichtigung der für die Formel des Atakamits gemachten Annahmen würde die Constitution des Brochantits durch folgende Formeln ausgedrückt :

$$\begin{array}{ccc} (OH)_2Cu & - & Cu(SO_4) \\ | & & | \\ (OH)_2Cu & - & Cu(OH)_2, \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{c} (OH)_2Cu = \underset{\substack{| \\ OH}}{Cu} - O - (SO_2) - O - \underset{\substack{| \\ OH.}}{Cu} = Cu(OH)_2 \end{array}$$

Auch die Constitution anderer natürlichen Kupferverbindungen, z. B. des Malachits und der Kupferlasur, läfst sich ganz ungezwungen erklären, wenn man in diesen Körpern das Kupferatom vierwerthig annimmt.

Ueber die Nitroderivate des Naphtalins;

von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg.*

(Eingelaufen den 18. Juni 1873.)

Im Anschlufs an unsere früheren Versuche *) über partielle Reduction von Dinitroderivaten haben wir auch das Dinitronaphtalin in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Die Darstellung dieses Körpers hat uns Veranlassung gegeben, auch andere Nitroderivate des Naphtalins genauer zu untersuchen und theilen wir daher unsere gesammelten Beobachtungen übersichtlich mit.

I. *Mononitronaphtalin.*

Laurent stellte das Nitronaphtalin dar durch Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure. Piria **) übergiefst 1 Th. Naphtalin mit 5 bis 6 Th. der gewöhnlichen concentrirten Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,33) und läfst die Einwirkung 5 oder 6 Tage lang in der Kälte vor sich gehen. Roussin ***) empfiehlt 1 Th. Naphtalin mit 6 Th. roher Salpetersäure so lange im Wasserbade zu erhitzen, bis das oben aufschwimmende geschmolzene Naphtalin zu Boden sinkt. Troost †) löst Naphtalin in einem kalt gehaltenen Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Salpetersäure.

Wir haben diese verschiedenen Darstellungsarten durchgeprüft und uns überzeugt, dafs das Verfahren von Piria weitaus die günstigste Ausbeute giebt, die Menge des gleich-

*) Diese Annalen **155**, 13.

) Daselbst **78, 32.

***) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1861, 643.

†) Daselbst f. 1861, 644.

zeitig entstehenden rothen Oels und des Dinitronaphtalins ist hierbei am geringsten. Selbst beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade (nach Roussin) wird eine sehr erhebliche Menge Dinitronaphtalin gebildet.

Mononitronaphtalin ist in Schwefelkohlenstoff äufserst leicht löslich, und es giebt das ein sehr bequemes Mittel ab dasselbe von beigemengten höheren Nitroderivaten zu trennen, da letztere sämmtlich in Schwefelkohlenstoff nur äufserst wenig löslich sind. Das rohe Nitronaphtalin wird zunächst durch Waschen mit Wasser von anhängender Salpetersäure befreit, dann getrocknet und mit kleinen Mengen Alkohol kalt zerrieben. Letzterer zieht wenig eines rothen Oels und etwa beigemengtes unverändertes Naphtalin aus. Dann trocknet man abermals und übergiefst nun das Ganze mit Schwefelkohlenstoff. Nach einigem Schütteln und Stehen in der Kälte wird die Schwefelkohlenstofflösung abfiltrirt, vom Filtrat der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand, wenn nöthig, ein zweites Mal mit einer geringeren Menge Schwefelkohlenstoff kalt behandelt. Bleibt ein Rückstand von höher nitrirtem Naphtalin, so filtrirt man denselben ab, destillirt den Schwefelkohlenstoff ab und krystallisirt den Rückstand ein- oder zweimal aus Alkohol um.

So dargestellt bildet das Nitronaphtalin lange glänzende, feine, gelbe Nadeln, die bei 58,5° schmelzen. Laurent giebt den Schmelzpunkt 43° und den Erstarrungspunkt 54° an. Nach Doer *) schmilzt Nitronaphtalin bei 51°, nach Alexejeff **) bei 57°; nach A. de Aguiar ***) bei 61°.

100 Th. Alkohol (87,5 pC.) lösen bei 15° 2,81 Th. Nitronaphtalin, denn 9,783 Grm. einer bei 15° gesättigten Lösung hinterliefsen 0,267 Grm. Rückstand.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 291.
**) Zeitschrift für Chemie 1870, 644.
***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 370.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Nitronaphtalin hat vor Kurzem A. de Aguiar angegeben. Man löst das Naphtalin in Eisessig, giebt gewöhnliche Salpetersäure hinzu und kocht schliefslich eine halbe Stunde lang. Beim Erkalten krystallisirt das Mononitronaphtalin aus, das man nur noch einmal aus Alkohol umzukrystallisiren braucht. Aguiar giebt den Schmelzpunkt etwas höher an (61°). Wir verdanken A. de Aguiar eine werthvolle Reihe äufserst sorgfältiger Untersuchungen über Nitronaphtaline. Die Differenzen in den Temperaturangaben erklären sich durch die verschiedene Natur der benutzten Thermometer. Wir kommen darauf noch später zurück.

Auf unsere Veranlassung hat sich Herr A. Heynemann sehr eingehend mit der Erforschung isomerer Formen des Mononitronaphtalins beschäftigt, aber trotz mannigfach abgeänderter Bereitungsweisen, Untersuchung der Mutterlaugen u. s. w. wurde stets nur das im Obigen genauer charakterisirte Nitronaphtalin beobachtet.

II. *Dinitronaphtaline.*

Ein Dinitronaphtalin wurde zuerst von Laurent *) dargestellt und dann von Marignac **) wieder erhalten. Nach Laurent krystallisirt es aus Salpetersäure in rhombischen Säulen, die bei 185° schmelzen. Zur Darstellung desselben empfiehlt Troost ***) Mononitronaphtalin, unter guter Abkühlung, in höchst concentrirte Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,52) einzutragen. Roussin löst zu demselben Zweck 1 Th. Naphtalin in 3 bis 4 Th. Salpetersäure-Monohydrat oder in einem Gemisch gewöhnlicher Salpetersäure und concen-

*) Gmelin, Handbuch 7 (1), 81.

**) Diese Annalen 38, 2.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1861, 644.

trirter Schwefelsäure. Lautemann und A. de Aguiar *) erhielten gelegentlich der Darstellung von Trinitronaphtalin, durch anhaltendes Kochen von Naphtalin mit rauchender Salpetersäure, auch Dinitronaphtalin, wofür sie aber den Schmelzpunkt 210° fanden. Genau denselben Schmelzpunkt beobachtete gleichzeitig Hollemann **), als er rohes Dinitronaphtalin durch Erhitzen mit Zink und concentrirter Schwefelsäure auf 200° gereinigt hatte.

Als Darmstädter und Wichelhaus ***) Dinitronaphtalin nach Troost's Vorschrift darstellten, überzeugten sie sich, dafs das Rohproduct *zwei* isomere Körper enthält. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform erhielten sie das in grofsen rhombischen Tafeln krystallisirende, bei 170° schmelzende *β-Dinitronaphtalin.* Die Krystalle von glänzend gelber Farbe zeigten eine den Prismenflächen parallel gehende Streifung. Dieses Resultat wurde gleich darauf durch A. de Aguiar †) bestätigt, der zur Trennung der beiden isomeren Körper Umkrystallisiren aus heifsem Benzol empfiehlt. In eingehender Weise hat hierauf Derselbe ††) die Reindarstellung der Dinitronaphtaline untersucht. Man trägt allmälig 150 bis 160 Grm. Naphtalin in 500 Grm. rauchende Salpetersäure ein, erhitzt dann schnell zum Kochen und unterhält das Kochen einige Stunden. Nach dem Erkalten giefst man die Säure ab, wascht den Rückstand mit Wasser, trocknet ihn dann und kocht ihn wiederholt mit je 500 Grm. Eisessig aus, bis aus der Säure beim Erkalten reines α-Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 216°, Aguiar) auskrystallisirt. Erwärmt man

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 355.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1865, 565.

***) Diese Annalen **152**, 301.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 27.

††) Daselbst **5**, 370.

nun die essigsauren Auszüge, so löst sich zunächst das β-Dinitronaphtalin. Man decantirt vom schwerer löslichen α-Dinitronaphtalin ab und erhält nach einigem Fractioniren aus Eisessig reines bei 170° schmelzendes β-Dinitronaphtalin.

Zu unseren Versuchen trugen wir Naphtalin in gut gekühlte rauchende Salpetersäure so lange ein, als noch eine lebhafte Wirkung der Säure zu bemerken war und hielten dann das Gemisch drei bis vier Stunden lang in gelindem Sieden. Hierauf wurde mit Wasser gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet und nun anhaltend mit neuen Mengen Alkohol ausgekocht, bis der Rückstand den constanten Schmelzpunkt 211° zeigte. Derselbe ist dann fast reines α-Dinitronaphtalin, dem nur noch wenig der β-Verbindung beigemengt ist, von der man ihn durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht befreit. Die alkoholischen Auszüge filtrirt man durch ein Wasserbadfilter: ein Theil des Gelösten scheidet sich dann auf dem Trichter aus, ein anderer krystallisirt beim Erkalten des durchfiltrirten Alkohols. Was auf dem Trichter sich ansammelt, enthält noch ziemlich viel α-Dinitronaphtalin; man kocht es in gleicher Weise mit kleineren Mengen Alkohol aus. Die aus dem filtrirten Alkohol sich ausscheidenden Krystallisationen bestehen wesentlich aus dem β-Körper. Die *löslicheren* Antheile des Dinitronaphtalins werden nun vereinigt und nach dem Trocknen mit kleinen Mengen Benzol *kalt* gewaschen. Es wird hierdurch ein Körper entfernt, auf den wir weiter unten zu sprechen kommen. Durch fractionirtes Krystallisiren aus Eisessig erhält man endlich reines β-Dinitronaphtalin. Auch Benzol kann zu diesem Zwecke mit Nutzen angewendet werden, doch ist ein häufigeres Umkrystallisiren erforderlich. In kaltem Benzol sind beide Dinitronaphtaline schwer löslich, sehr leicht aber in siedendem. Beim Kochen mit Benzol löst sich zunächst der β-Körper. Wendet man Chloroform zur Trennung an, so ist

es zweckmäfsig, so viel von demselben anzuwenden, dafs Alles in der Siedehitze gelöst bleibt, und langsam krystallisiren zu lassen. Bei zu wenig Chloroform sind die grofsen Krystalle des β-Körpers innig durchsetzt mit den Nadeln des α-Körpers. Je langsamer die Abscheidung der Krystalle erfolgt, desto gröfser sind dieselben und es gelingt dann leicht durch mechanisches Auslesen derselben die Reindarstellung zu beschleunigen.

α-Dinitronaphtalin zeichnet sich durch seine geringe Löslichkeit in allen Lösungsmitteln von der β-Modification aus und kann daher sehr leicht rein erhalten werden. In Schwefelkohlenstoff und in kalter roher Salpetersäure ist es so gut wie unlöslich. In kochender roher Salpetersäure löst es sich leichter und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten in prächtigen, glänzenden, breiten Nadeln. Schmelzpunkt 211° (216° Aguiar).

β-Dinitronaphtalin bildet grofse gelbe rhombische Tafeln, die bei 167° schmelzen (170° Wichelhaus, Aguiar). Es ist in Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther so gut wie unlöslich. In kaltem Benzol ist es sehr wenig löslich, sehr leicht aber in siedendem und zwar um so leichter je höher der Siedepunkt des angewandten Benzols liegt.

1. 46,5915 Grm. einer bei 19° gesättigten Lösung in Chloroform hinterliefsen 0,505 Rückstand.
2. 28,696 Grm. einer eben solchen Lösung in Alkohol (88 pC.) gaben 0,054 Rückstand.
3. 29,7435 Grm. einer Lösung in krystallisirtem Benzol hinterliefsen 0,212 Rückstand.

Demnach lösen bei 19°

100 Th. Chloroform	Alkohol (88 pC.)	Benzol (krystallisirt)
1,096	0,1886	0,72 Theile.

Gegen Oxydationsmittel zeigen beide Dinitronaphtaline eine grofse Beständigkeit. Beide Modificationen konnten mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und concentrirter Schwe-

felsäure, die nur mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, tagelang gekocht werden, ohne dafs auch nur eine spurenweise Einwirkung stattfand.

III. *α-Amidonitronaphtalin.*

In der Hoffnung ein isomeres Mononitronaphtalin zu erhalten, haben wir im α-Dinitronaphtalin die eine Nitrogruppe durch NH_2 und dieses hierauf durch Wasserstoff ersetzt. Die Darstellung des α-Amidonitronaphtalins erfordert einige Vorsichtsmafsregeln, weil die Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium leicht weitergeht. Zinin *) erhielt bei dieser Reaction *Diamidonaphtalin*, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, und C. S. Wood **) in gleicher Weise *Ninaphtylamin*, $C_{10}H_6(NO)(NH_2)$ (Nitrosonaphtalidin). Zinin sättigte die Lösung von Dinitronaphtalin in alkoholischem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und kochte hierauf. Wood leitete Schwefelwasserstoff durch eine siedende Lösung von Dinitronaphtalin in schwach alkoholischem Ammoniak. Als wir Dinitronaphtalin mit Alkohol übergossen, concentrirtes Ammoniak hinzufügten, dann Schwefelwasserstoff durchleiteten und nun das Ganze über Nacht an einem mäfsig warmen Ort stehen liefsen, erhielten wir eine Base, die im Wesentlichen aus Diamidonaphtalin bestand. In folgender Weise ist es uns endlich gelungen Amidonitronaphtalin darzustellen.

α-Dinitronaphtalin wird mit Alkohol übergossen, ein paar Gramm concentrirtes Ammoniak hinzugefügt und in die abgekühlte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet. Sobald keine Absorption von Schwefelwasserstoff mehr erfolgt, läfst man den Kolben in der Kälte stehen, bis der Geruch nach H_2S verschwunden ist. Nun wird eine neue Menge H_2S einge-

---

*) Diese Annalen **52**, 361 und **85**, 329.

) Daselbst **112, 96.

leitet und in gleicher Weise fortgefahren, bis der Kolben eine der Gleichung

$$C_{10}H_6(NO_2)_2 + 3H_2S = C_{10}H_6(NO_2)(NH_2) + S_3 + 2H_2O$$

entsprechende Gewichtszunahme zeigt. Nun wird mit Wasser gefällt, filtrirt und aus dem Niederschlage durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure die Base ausgezogen. Die salzsauren Auszüge werden etwas concentrirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag der freien Base in einer grofsen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst. Beim Erkalten krystallisiren dunkelgraue, glänzende, lange, breite Nadeln, die man durch Umkrystallisiren aus schwefelsäurehaltigem Wasser reinigt. Durch Ammoniak wird daraus die freie Base gewonnen.

1. 0,298 Grm. gaben 0,698 CO_2 und 0,1175 H_2O.
2. 0,158 Grm. gaben 20 CC. feuchten Stickstoff bei 16° und 756 MM.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_{10}	120	63,8	63,8	—
H_8	8	4,3	4,3	—
N_2	28	14,9	—	14,7
O_2	32	17,0	—	—
	188	100,0.		

α-Amidonitronaphtalin schiefst aus siedender wässeriger Lösung in kleinen rothen, glänzenden Krystallen an. Schmelzpunkt 118 bis 119°.

Das *schwefelsaure Salz*, $[C_{10}H_6(NO_2)(NH_2)]_2H_2SO_4 + 2H_2O$, bildet glänzende, lange Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

0,406 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,027 H_2O und dann bei 150° noch 0,0015 H_2O und gaben 0,3775 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
SO_3	16,88	16,84
$2H_2O$	7,06	7,02.

Das Krystallwasser entweicht demnach fast vollständig im Exsiccator.

Mononitronaphtalin aus α-Amidonitronaphtalin. — α-Amidonitronaphtalin wurde mit der äquivalenten Menge concentrirter Salpetersäure übergossen und in das durch Schnee gekühlte Gemisch salpetrige Säure eingeleitet. Bei der geringen Löslichkeit des entstehenden Diazokörpers gelingt es aber nicht, alles Salz in Lösung zu bringen, was sonst regelmäfsig der Fall ist bei Darstellung der Griefs'schen Diazokörper. Ist daher das Gemenge reichlich mit salpetriger Säure gesättigt, was an dem Schäumen der Flüssigkeit leicht kenntlich ist, so giebt man eine äquivalente Menge Schwefelsäure hinzu (auf 1 Mol. $C_{10}H_6(NO_2)(NH_2)$ *ein* Mol. H_2SO_4), die vorher mit Wasser verdünnt und gekühlt ist. Nach einigem Stehen in der Kälte filtrirt man und hat nun einen Theil des Diazokörpers in Lösung, den anderen im Rückstand. Die wässerige Lösung des Diazokörpers wird in bekannter Weise mit absolutem Alkohol und Aether gefällt, der Niederschlag durch zweimaliges Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt, dann abgehoben und im Vacuum über Schwefelsäure entwässert. Man zersetzt ihn nun durch Kochen mit absolutem Alkohol. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit Aetznatron versetzt, filtrirt und der Niederschlag nach dem Trocknen vorsichtig destillirt. Das bald erstarrende ölige Destillat liefert nach einigem Umkrystallisiren reines *Mononitronaphtalin.* Der Anfangs abfiltrirte unlösliche Diazokörper wird nach dem Trocknen im Vacuum-Exsiccator auf dieselbe Weise durch Kochen mit absolutem Alkohol zerlegt und liefert eine weitere Menge Nitronaphtalin.

Das erhaltene Mononitronaphtalin erwies sich in jeder Hinsicht identisch mit gewöhnlichem Nitronaphtalin. Es zeigte dieselbe Krystallform, denselben Schmelzpunkt (58,5°) und die gleiche Löslichkeit in Alkohol.

0,296 Grm. gaben 0,115 H_2O und 0,751 CO_2.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	69,3	69,2
H_7	7	4,0	4,3
NO_2	46	26,7	—
	173	100,0.	

13,6835 Grm. einer bei 15° gesättigten Lösung in Alkohol (87,5 pC.) hinterließen 0,404 Rückstand.

100 Theile Alkohol (87,5 pC.) lösen bei 15° 3,04 Theile $C_{10}H_7(NO_2)$.

Nach Feststellung der obigen Resultate lag es nahe, das *β-Dinitronaphtalin* einer gleichen Behandlung zu unterwerfen. Leider sind unsere Bemühungen erfolglos geblieben. Schwefelammonium wirkt nur äufserst langsam auf diesen Körper ein. Wir haben die Bedingungen des Versuches vielfach abgeändert. Die Menge des zugesetzten Ammoniaks wurde erheblich vergröfsert, der Schwefelwasserstoff in der Siedehitze eingeleitet. Hierbei fanden wohl Reductionen statt, indessen gelang es uns nicht, eine namhafte Menge einer Base zu erhalten. Wir überzeugten uns dann, dafs auch das sonst so heftig wirkende Gemisch von Zinn und concentrirter Salzsäure auf β-Dinitronaphtalin nur sehr langsam einwirkt. Ein β-Diamidonaphtalin haben wir einstweilen noch nicht isoliren können. Um so bemerkenswerther ist daher die Beobachtung Aguiar's *), dafs *beide* Modificationen des Dinitronaphtalins durch Jodphosphor und Wasser sehr leicht in Diamine übergeführt werden können.

Zinin und Wood, denen die Existenz *zweier* Dinitronaphtaline unbekannt war, arbeiteten offenbar mit einem Gemenge beider Substanzen. Unsere Versuche lassen gar keinen Zweifel darüber, dafs die von ihnen dargestellten Körper Derivate des α-Dinitronaphtalins sind. Man sieht nun leicht ein,

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 27.

wie diese Chemiker, von unreinem Material ausgehend, doch zu reinen, homogenen Derivaten gelangen konnten.

IV. *Trinitronaphtaline.*

Wir haben oben (S. 85) angeführt, dafs aus den in Alkohol leichter löslichen Antheilen des rohen Dinitronaphtalins durch kaltes Benzol ein fremder Körper ausgezogen wird. Verdunstet man das Benzol, so bleibt ein harziger Rückstand, der aus siedender roher Salpetersäure umkrystallisirt wird. Die gewaschenen und getrockneten Krystalle wurden abermals mit kleinen Mengen Benzol kalt behandelt, wobei ein Theil ungelöst blieb. Die Benzollösung wurde verdunstet und der Rückstand nach einander aus roher Salpetersäure und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse (1) der Krystalle führte zu Zahlen, welche zwischen denen des Di- und Trinitronaphtalins lagen, doch näher denen des letzteren. Ein constanter Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden. Unter dem Mikroscop sah man deutlich, dafs den feinen, glänzenden, blafsgelben Nadeln Flocken beigemengt waren. Die Krystalle waren unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther; schwer, aber doch vollständig löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und äufserst leicht löslich schon in kaltem Benzol, Chloroform und Eisessig. In roher Salpetersäure lösten sie sich, namentlich beim Kochen, in sehr grofser Menge, und schon nach 2- bis 3 maligem Umkrystallisiren daraus zeigten sie ein ziemlich homogenes Aeufsere, doch änderte sich der Schmelzpunkt bei jeder neuen Krystallisation.

Es wurden deshalb aufs Neue die gesammten Krystallisationen mit Benzol kalt ausgezogen, die Benzollösung verdunstet und der Rückstand fractionirt aus Eisessig krystallisirt. Die Analysen (2, 3, 4) der drei auf einander folgenden Krystallisationen wichen wenig ab von den Resultaten der Analyse 1. Da die Hauptportionen nach weiterem dreimaligen

Umkrystallisiren aus roher Salpetersäure einen constanten Schmelzpunkt von 96,5° zeigten, wurden sie analysirt. Die Resultate der Analysen (5, 6) waren aber genau dieselben. Durch Behandeln der constant bei 96,5° schmelzenden Krystalle mit kaltem Benzol auf der Filterpumpe wurde ein leichter löslicher Theil aufgelöst und abgesogen. Die Krystalle (Analyse 7) aus der Benzollösung schmolzen abermals bei 96,5°, die aus dem Rückstande (Analyse 8) aber bei 102 bis 103°. Die Zusammensetzung beider Krystalle war eine gleiche. Wurden endlich die bei 96,5° schmelzenden Krystalle der Analyse 7 nochmals aus roher Salpetersäure umkrystallisirt, so stieg der Schmelzpunkt auf 101 bis 103°. Die Zusammensetzung blieb aber dieselbe (Analyse 9).

1. 0,3385 Grm. gaben 0,596 CO_2 und 0,077 H_2O.
2. 0,3635 Grm. gaben 0,6323 CO_2 und 0,0759 H_2O.
3. 0,4427 Grm. gaben 0,7885 CO_2 und 0,094 H_2O.
4. 0,3271 Grm. gaben 0,5858 CO_2 und 0,0716 H_2O.
5. 0,3595 Grm. gaben 0,6275 CO_2 und 0,0750 H_2O.
6. 0,1813 Grm. gaben 23,75 CC. feuchten Stickstoff bei 16,5° und 764,5 MM.
7. 0,2375 Grm. gaben 0,4245 CO_2 und 0,0565 H_2O.
8. 0,302 Grm. gaben 0,5355 CO_2 und 0,0697 H_2O.
9. 0,360 Grm. gaben 0,641 CO_2 und 0,080 H_2O.

	Trinitro-naphtalin		Gefunden								
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
C_{10}	120	45,6	48,0	47,4	48,6	48,8	47,6	—	48,8	48,8	48,6
H_5	5	1,9	2,5	2,3	2,4	2,4	2,3	—	2,6	2,6	2,5
N_3	42	16,0	—	—	—	—	—	15,3	—	—	—
O_6	96	36,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	263	100,0.									

	Nitronaphtaleïse (Laurent)
C	49,3
H	2,3
N	14,8
—	—

	Dinitronaphtalin	
C_{10}	120	55,0
H_6	6	2,8
N_2	28	12,8
O_4	64	29,4
	218	100,0.

Diese Analysen zeigen deutlich, dafs unser Körper wesentlich aus *Trinitronaphtalin* bestand. Wir wollen denselben deshalb vorläufig als *δ-Trinitronaphtalin* bezeichnen. Von seinen Isomeren unterscheidet er sich durch seine bedeutende Löslichkeit in Benzol und Chloroform. Auch die Löslichkeit in Eisessig, heifser roher Salpetersäure und in Aether ist eine gröfsere.

Das *δ-Trinitronaphtalin* ist augenscheinlich identisch mit der *Nitronaphtaleïse* Laurent's *), welche dieser Chemiker aus der salpetersauren Mutterlauge von der Darstellung des Dinitronaphtalins, also fast genau wie im vorliegenden Falle, isolirte. Nicht nur stimmen unsere Analysen mit den seinigen überein, sondern auch Laurent's Angaben über Nitronaphtaleïse (gelbe Nadeln, schmilzt in kochendem Alkohol, löst sich in Weingeist und Aether) weichen von unseren Beobachtungen nicht ab.

Durch anhaltendes Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure erhielt Marignac **) ein Trinitronaphtalin, das er als ein gelbes Pulver beschreibt, das etwas über 100° schmilzt, in kochendem Weingeist und in Salpetersäure wenig löslich ist. In Aether ist es, selbst bei Siedehitze, fast unlöslich. Daraus folgt, dafs unser *δ*-Trinitronaphtalin von dem Marignac's verschieden ist.

Die völlige Erfolglosigkeit den neuen Körper rein darzustellen, veranlafste uns zu synthetischen Versuchen über die Darstellung von Trinitronaphtalinen aus Dinitronaphtalin und zwar mufste, um Gemenge isomerer Körper zu vermeiden, von jeder der isomeren Modificationen des Dinitronaphtalins für sich ausgegangen werden. Da aber Aguiar ***) schon

*) Diese Annalen **41**, 98.

) Daselbst **88, 1.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 371.

vor längerer Zeit sich eine Untersuchung in dieser Richtung vorbehalten hatte, so unterließsen wir die Publication unserer Versuche *) bis zum Erscheinen von Aguiar's Arbeit **). Wir waren dann nicht wenig überrascht, zum Theil völlig abweichende Resultate erhalten zu haben. Die befriedigende Lösung dieser Erscheinung folgt weiter unten.

Vom *Trinitronaphtalin* kannte man bisher *drei* Modificationen : außer dem oben beschriebenen, bei 100⁰ schmelzenden Trinitronaphtalin Marignac's, noch eine α- und β-Modification, welche Laurent ***) durch anhaltendes Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure erhalten. Die α-Modification soll bei 210⁰ schmelzen und in sägeförmigen rhombischen Tafeln krystallisiren; die β-Modification schmilzt nach Laurent bei 215⁰, krystallisirt monoklin, und ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich als die α-Modification. Von diesen früher beschriebenen Formen hat Aguiar nur das β-Trinitronaphtalin Laurent's beobachtet und dieses Resultat können wir vollkommen bestätigen. Laurent's α-Körper und Marignac's $C_{10}H_5(NO_2)_3$ (Schmelzpunkt über 100⁰) sind augenscheinlich Gemenge. Indem wir die neue Bezeichnung Aguiar's adoptiren, lassen wir die Trinitronaphtaline in derselben Ordnung folgen.

α-Trinitronaphtalin von Aguiar entdeckt, entsteht durch anhaltendes Kochen von α-Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 211⁰) mit rauchender Salpetersäure. Man †) erhält 15 Grm. α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit 200 bis 250 Grm. rauchender Salpetersäure (45⁰ Baumé) 8 Stunden lang in gelindem Sieden, so daſs nach dieser Zeit die Säuremenge auf $^1/_5$ redu-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 480.

**) Daselbst 5, 370.

***) Diese Annalen 41, 98.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 897.

cirt ist. Dann läfst man erkalten, decantirt nach 24 Stunden von den Krystallen ab und fällt die saure Flüssigkeit mit Wasser. Im Niederschlag sind dann α-Trinitronaphtalin, wenig α-Tetranitronaphtalin (Schmelzpunkt 259°) und etwas Nitrophtalsäure enthalten. Das salpetersaure Filtrat hält den Rest an Nitrophtalsäure, welcher daraus durch Verdunsten im Wasserbad gewonnen wird. Die aus der Salpetersäure abgeschiedenen Krystalle werden mit dem durch Wasser bewirkten Niederschlag vereinigt, und nach dem Trocknen in 20 Grm. heifsen Eisessigs umkrystallisirt. Die ausgeschiedenen Krystalle kocht man mit 100 bis 120 Grm. Alkohol aus, wobei nur ungefähr die Hälfte in Lösung geht. Aus der Lösung krystallisirt dann α-Trinitronaphtalin, während die in Alkohol äufserst leicht lösliche Nitrophtalsäure völlig gelöst bleibt. Dem Rückstand wird durch Chloroform noch anhaftendes α-$C_{10}H_5(NO_2)_3$ entzogen, dann kocht man ihn zweimal mit kleinen Mengen absoluten Alkohols aus und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um. Beim Erkalten krystallisirt α-Tetranitronaphtalin.

α-Trinitronaphtalin bildet monokline Krystalle, löst sich in grofser Menge in Essigsäure, Chloroform und Alkohol; es schmilzt bei 122° Aguiar). Aus Alkohol wird es in sägeförmig geordneten Blättern erhalten.

β-Trinitronaphtalin entsteht beim Nitriren von β-Dinitronaphtalin. Es ist die schon von Laurent rein dargestellte durch ihre äufserst geringe Löslichkeit ausgezeichnete Modification. Aguiar und Lautemann*) kochten ursprünglich 200 Grm. Naphtalin mit einem halben Liter rauchender Salpetersäure 12 bis 14 Tage lang. Es wurden monokline Krystalle erhalten, die bei 214° schmolzen. 100 CC. Alkohol

*) Bull. soc. chim. 1865, 3, 256.

(88 pC.) lösten bei 23° 0,046 Grm. Jetzt *) kocht Aguiar 15 Grm. β-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit 250 Grm. rauchender Salpetersäure (45° B.) 8 Stunden lang. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle werden mit 130 Grm. Chloroform behandelt und der Rückstand aus Eisessig krystallisirt. Es entsteht fast nur β-$C_{10}H_5(NO_2)_3$, neben sehr wenig β-Tetranitronaphtalin. Schmelzpunkt 218° (215° Laurent).

Um diese zeitraubende Darstellungsweise zu umgehen, versuchten wir anstatt der rauchenden Salpetersäure ein Gemenge dieser Säure mit concentrirter Schwefelsäure anzuwenden. Einige Vorversuche überzeugten uns, dafs in der That auf diese Weise die Nitrirung mit gröfster Leichtigkeit erfolgt. Nur mufs in der Quantität und Stärke der angewandten Säuren sehr vorsichtig verfahren werden, da sonst die Nitrirung leicht zu weit geht. Wir sind endlich bei folgendem Verhältnifs stehen geblieben. 1 Theil β-Dinitronaphtalin wird mit einem Gemisch von 5 Theilen rauchender Salpetersäure und 5 Theilen gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann 5 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Man läfst nun erkalten, fällt mit Schnee, behandelt den Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether und krystallisirt ihn endlich aus roher Salpetersäure wiederholt um. So werden prächtige, stark glänzende Krystalle erhalten, die bei 213° schmelzen.

0,3019 Grm. gaben 0,4985 CO_2 und 0,617 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	45,6	45,0
H	1,9	2,3.

Bei der geringen Löslichkeit dieses Körpers in Chloroform oder Alkohol bekommt man aus solchen Lösungen nur kleine Krystalle. Weit schöner krystallisirt der Körper aus heifser roher Salpetersäure, namentlich wenn man keine allzu gesättigten Lösungen anwendet.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 904.

Aguiar hat in neuerer Zeit *) unser Verfahren in der Weise abgeändert, dafs er 1 Theil β-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ zunächst mit 5 Theilen rauchender Salpetersäure übergiefst und dann die 5 Theile Schwefelsäure zufügt. Schon beim blofsen Umrühren, ohne alles Erwärmen, vollendet sich die Reaction. Man fällt mit Wasser und krystallisirt aus Eisessig um.

γ-Trinitronaphtalin entsteht durch Behandeln von α-Dinitronaphtalin mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure. Man übergiefst, wie oben, 1 Theil α-Dinitronaphtalin mit einem Gemisch von 5 Theilen rauchender Salpetersäure und 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure und erhält das Gemenge etwa 5 Minuten lang in gelindem Sieden, bis das nitrirte Naphtalin als Oelschicht auf der Säure schwimmt. Dann giefst man in Schnee aus und krystallisirt das Product wiederholt aus roher Salpetersäure um. Je langsamer man erkalten läfst, um so schöner sind die resultirenden Krystalle.

1. 0,356 Grm. gaben 0,594 CO_2 und 0,068 H_2O.
2. 0,3295 Grm. gaben 0,5495 CO_2 und 0,062 H_2O.
3. 0,2725 Grm. gaben 40,0 CC. feuchten Stickstoff bei 18,5° und 760,2 MM.
4. 0,2858 Grm. gaben 40,5 CC. Stickstoff bei 18,2° und 762,2 MM.
5. 0,253 Grm. gaben 35,6 CC. Stickstoff bei 20,4° und 767,3 MM.
6. 0,2888 Grm. gaben 0,4843 CO_2 und 0,0502 H_2O.
7. 0,272 Grm. gaben 0,4538 CO_2 und 0,0512 H_2O.
8. 0,2867 Grm. gaben 40,1 CC. Stickstoff bei 21,6° und 765,5 MM.

	Berechnet		Gefunden							
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C_{10}	120	45,6	45,5	45,9	—	—	—	45,7	45,5	—
H_5	5	1,9	2,1	2,1	—	—	—	1,9	2,1	—
N_3	42	16,0	—	—	16,9	16,7	16,2	—	—	16,0
O_6	96	36,5	—	—	—	—	—	—	—	—
	263	100,0.								

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 905.

γ-Trinitronaphtalin krystallisirt am schönsten aus concentrirter Salpetersäure. Aus roher Säure erhält man prächtige, stark glänzende, hellgelbe Blättchen. In rauchender Salpetersäure ist der Körper leichter löslich und krystallisirt daher in gröfseren Krystallen. Es entstehen glänzende, vierseitige Tafeln. Aus Alkohol erhält man nur dem Salmiak ähnliche Krystallbüschel feiner Nadeln. Auch aus Eisessig und Chloroform krystallisirt der Körper, doch weniger schön als aus Salpetersäure. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 18,5° vorgenommen.

1. 27,070 Grm. einer Lösung in käuflichem rectificirtem Aether hinterliefsen 0,1036 Rückstand.
2. 26,252 Grm. einer Lösung in Petroleumäther (Siedepunkt 100°) gaben 0,0013 Rückstand.
3. 45,406 Grm. einer Lösung in Schwefelkohlenstoff gaben 0,0113.
4. 50,6184 Grm. einer Lösung in Chloroform gaben 0,3212.
5. 24,7081 Grm. einer Lösung in Alkohol (90 pC.) gaben 0,0276.
6. 28,5184 Grm. einer Lösung in Benzol (krystallisirt) gaben 0,2968.

Demnach lösen bei 18,5°

1000 Theile	Aether	Petroleumäther (Sdpkt. 100°)	CS_2
	3,84	0,00495	0,249
	$CHCl_3$	C_2H_6O (90 pC.)	C_6H_6 (krystallisirt)
	6,39	1,12	10,52

oder es bedarf 1 Theil γ-Trinitronaphtalin zur Lösung bei 18,5° 95,06 Theile Benzol; 156,6 Theile Chloroform; 260,3 Theile Aether; 894,1 Theile Alkohol (90 pC.); 4017 Theile Schwefelkohlenstoff; 20193 Theile Petroleumbenzin (Siedepunkt 100°).

γ-Trinitronaphtalin schmilzt bei 147°. Unter dem Mikroscop erscheinen die Krystalle als dicke Spiefse, mit einer starken Längsstreifung.

Die Thatsache, dafs das α-Dinitronaphtalin sich gegen rauchende Salpetersäure ganz anders verhält, als gegen ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, während doch β-Dinitronaphtalin bei gleicher Behandlung stets einerlei Derivat liefert, schien uns so auffallend, dafs wir vor der ausführlichen Publication unserer

Resultate, diese sowie eine Probe γ-Trinitronaphtalin Herrn A. de Aguiar übersandten. Letzterer hatte die Freundlichkeit uns mitzutheilen, dafs er das γ-Trinitronaphtalin ebenfalls beobachtet und dafs unser Präparat vollkommen mit dem seinigen übereinstimme, auch genau denselben Schmelzpunkt zeige, den er bei 154°, wir bei 147° fanden. Diese erhebliche Differenz ist also nur durch die verschiedene Natur der zur Bestimmung des Schmelzpunktes benutzten Thermometer bedingt. Es erklären sich daher auch die in früheren Abschnitten beobachteten Differenzen in den Angaben der Schmelzpunkte. A. de Aguiar hat inzwischen *) unsere Beobachtungen wiederholt und ausführlich darüber berichtet. Seine Angaben stimmen völlig mit den unserigen überein. Uebergiefst man nach de Aguiar 9 Grm. α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit 150 Grm. rauchender Salpetersäure und fügt unter Umrühren 150 Grm. Schwefelsäure (66° B.) hinzu, so vollzieht sich die Nitrirung, ohne dafs künstliche Erwärmung nöthig wäre. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser und krystallisirt aus Chloroform zweimal um, wodurch fast die theoretische Menge γ-Trinitronaphtalin erhalten wird.

V. *Tetranitronaphtalin.*

α-Tetranitronaphtalin stellte A. de Aguiar**) dar durch fortgesetztes Kochen von α-Dinitronaphtalin mit rauchender Salpetersäure. Krystallisirt aus Chloroform in gelben octaëdrischen Krystallen. In Alkohol fast unlöslich. Schmelzpunkt 259°,

Man kann diesen Körper mit der gröfsten Leichtigkeit rasch darstellen, wenn man die Menge der Salpeterschwefel-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 897.

) Daselbst **5, 374.

säure vergröfsert und deren Wirkung verlängert. Ein Theil α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ wurde mit einem Gemenge von 10 Theilen rauchender Salpetersäure und 10 Theilen *rauchender* Schwefelsäure einige Stunden lang im Sieden erhalten, dann mit Wasser gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt.

0,3475 Grm. gaben 0,502 CO_2 und 0,052 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	39,0	39,4
H	1,3	1,7.

Die aufserordentlich geringe Löslichkeit des Körpers — aus siedendem Alkohol scheidet er sich als ein Pulver aus — charakterisirt denselben hinlänglich.

β-Tetranitronaphtalin erhielten Lautemann und de Aguiar *) durch Erhitzen von β-Trinitronaphtalin (Schmelzpunkt 214°) mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade. Krystallisirt aus Alkohol in sehr langen, feinen, biegsamen, asbestähnlichen Nadeln. Schmelzpunkt 200°.

St. Petersburg, im April 1873.

*) Bull. soc. chim. 1865, 3, 261.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Halle.

Eingelaufen am 28. Juni 1873.

67) Ueber die Einwirkung von Sulfocarbonylchlorid auf Amide;

von *B. Rathke* und *P. Schäfer*.

Das Sulfocarbonylchlorid besitzt, wie kürzlich gezeigt wurde *), die Eigenschaft, das Anilin und die Amide der Alkoholradicale in Senföle zu verwandeln. Dieses veranlafste uns zu einem Versuche, mittelst desselben einerseits aus Amidosäuren, andererseits aus Säureamiden zwei neue Klassen senfölartiger Körper darzustellen. Wir wählten hierzu zunächst die Amidobenzoësäure und das Benzamid.

$CSCl^2$ und Amidobenzoësäure.

Amidobenzoësäure wurde mit mehr als 2 Moleculen Sulfocarbonylchlorid in einem Kolben mit Rückflufskühler im Wasserbade digerirt. Es entwichen reichlich Chlorwasserstoff und Kohlenoxysulfid. Als nach 12 Stunden die Gasentwickelung aufhörte, hatte sich der Inhalt des Kolbens in eine feste Masse verwandelt. Dieselbe wurde mit Schwefelkohlenstoff behandelt, welcher einen bedeutenden Theil davon auflöste und beim Verdunsten in Gestalt gefärbter undeutlich krystallinischer Krusten zurückliefs. Das Ungelöste bestand zu einem grofsen Theil aus salzsaurer Amidobenzoësäure, welche mit Wasser extrahirt wurde; es blieb dann ein in Wasser, wie in allen

*) Diese Annalen **167**, 211.

gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslicher Körper zurück, welcher nach dem Trocknen ein leichtes Pulver von röthlicher Farbe darstellte und bei der weiteren Untersuchung sich als die gesuchte Senföl-Benzoësäure auswies.

Das Hauptproduct der Reaction bildete die durch Schwefelkohlenstoff in Lösung gegangene Substanz. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem verdünnten Alkohol wurde dieselbe in Gestalt feiner, warzenförmig vereinigter weifser Nadeln erhalten.

0,2310 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,4810 CO^2 und 0,0864 H^2O.

0,2040 Grm. gaben 0,4250 CO^2 und 0,0730 H^2O.

0,2510 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,1578 Pt.

0,3130 Grm. gaben 0,1914 Pt.

0,3210 Grm. gaben 0,2413 $BaSO^4$.

0,2920 Grm. gaben 0,2180 $BaSO^4$.

							$C^{15}H^{12}N^2SO^4$
C	56,79	56,82	—	—	—	—	56,96
H	4,16	3,98	—	—	—	—	3,80
N	—	—	8,92	8,67	—	—	8,86
S	—	—	—	—	10,32	10,25	10,13
O	—	—	—	—	—	—	20,25

Die Verbindung ist die *Schwefelharnstoff-Benzoësäure*, $CS(NH . C^6H^4CO^2H)^2$, welche unter dem Namen Dicarboxylsulfcarbanilid bereits von Merz und Weith kurz beschrieben worden ist *), die sie durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung erhielten. Sie ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, nur wenig löslich in Aether, Chloroform und auch in Schwefelkohlenstoff. Es scheint hiernach, dafs bei der Einwirkung von Sulfocarbonylchlorid auf Amidobenzoësäure nicht die Säure selbst entsteht, sondern neben Kohlen-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 812.

oxysulfid ein in Schwefelkohlenstoff leicht lösliches Chlorid derselben, welches erst bei der Digestion mit Alkohol in die Säure verwandelt wird. Sieht man hiervon ab, so ist die Reaction auszudrücken durch die Gleichung.

$$CSCl^2 + 2\,NH^2.C^6H^4.CO^2H = CS(NH.C^6H^4.CO^2H)^2 + 2\,HCl$$

Die Säure beginnt bei 300° zusammenzusintern und zersetzt sich bei einer um wenige Grade höheren Temperatur. In verdünnten Alkalien ist sie ohne Zersetzung löslich, doch gelang es nicht, krystallisirte Salze zu erhalten. Mit concentrirterer Kalilösung gekocht, wird sie zersetzt unter Bildung von Schwefelkalium.

Diese Säure kann auch erhalten werden, indem man *Schwefelharnstoff* mit Amidobenzoësäure eine Stunde lang im Paraffinbade auf 130° erhitzt. Es entwickelt sich Ammoniak und die Masse nimmt eine dunklere Färbung an; mit heifsem Wasser extrahirt, hinterläfst sie ein weifses Pulver von den Eigenschaften der Schwefelharnstoff-Benzoësäure.

Digerirt man die Säure, mit Wasser übergossen, einige Stunden hindurch im Wasserbade mit Quecksilberoxyd, so wird ihr Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht, es entsteht die *Harnstoff-Benzoësäure*, $CO(NH.C^6H^4.CO^2H)^2$, welche sich im Wasser auflöst und bei dessen Verdunstung als farblose krystallinische Kruste zurückbleibt. Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

0,1800 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,3985 CO^2 und 0,0765 H^2O.
0,2100 Grm. gaben 0,141 Pt.

			$C^{15}H^{12}N^2O^5$
C	60,37	—	60,00
H	4,72	—	4,00
N	—	9,52	9,33
O	—	—	26,67

Die *Senföl-Benzoësäure*, welche beim Erhitzen von Amidobenzoësäure mit $CSCl^2$ im Wasserbade nur in geringer Menge, durch weiter gehende Einwirkung des letzteren, entstanden

war, wurde dargestellt, indem entweder diese beiden Substanzen in geschlossenen Röhren bei 140° erhitzt wurden, oder indem zuerst Schwefelharnstoff-Benzoësäure dargestellt und diese dann durch $CSCl^2$ bei 140° in das Senföl umgewandelt wurde :

$$CSCl^2 + NH^2 . C^6H^4 . CO^2H = CSN . C^6H^4 . CO^2H + 2 HCl$$

und

$$CSCl^2 + CS(NH . C^6H^4 . CO^2H)^2 = 2 CSN . C^6H^4 . CO^2H + 2 HCl.$$

Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Chlorwasserstoff, gemischt mit etwas Kohlenoxysulfid. Der Inhalt der Röhren wurde erst mit Schwefelkohlenstoff, dann, um salzsaure Amidobenzoësäure in Lösung zu bringen, mit heifsem Wasser ausgelaugt. Das zurückbleibende amorphe, stark gefärbte Pulver erwies sich als ganz unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, löslich dagegen in Alkalien. Letztere Lösungen gaben weder durch Behandlung mit Thierkohle noch durch Krystallisation ein ungefärbtes Product. Zur Reinigung wurde daher folgender Weg eingeschlagen. Die Substanz (welche durch starke Alkalien leicht zersetzt wird) wurde vorsichtig in verdünntem kohlensauren Natron bis zu dessen Sättigung aufgelöst, dann etwas essigsaures Bleioxyd zugesetzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das niederfallende Schwefelblei reifst den gröfsten Theil des Farbstoffs an sich und man erhält eine ziemlich farblose Flüssigkeit, aus welcher durch Säurezusatz die Senföl-Benzoësäure niedergeschlagen wurde. Dieselbe stellte nach dem Trocknen ein sehr leichtes völlig amorphes Pulver dar, das immer noch einen Stich ins Röthliche hatte und, wie die Analyse zeigte, noch nicht völlig rein war.

0,3120 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,6224 CO^2 und 0,0960 H^2O.

0,2940 Grm. gaben 0,5844 CO^2 und 0,0890 H^2O.

0,2410 Grm. gaben 0,1350 Pt.

0,3110 Grm. gaben 0,4270 $BaSO^4$.

0,2840 Grm. gaben 0,3938 $BaSO^4$.

						$C^8H^5NSO^2$
C	54,41	54,21	—	—	—	53,63
H	3,42	3,36	—	—	—	2,79
N	—	—	7,94	—	—	7,82
S	—	—	—	18,85	19,04	17,88
O	—	—	—	—	—	17,88

Die wenig befriedigenden Resultate der Analyse lassen noch Zweifel über die Natur der Substanz übrig, doch werden diese gehoben durch die hinreichend scharfe Analyse der Verbindung, welche die Senföl-Benzoësäure mit Anilin eingeht, von der unten die Rede sein soll.

Die Senföl-Benzoësäure schmilzt bei 310° noch nicht; weiter erhitzt, zersetzt sie sich unter Zurücklassung von viel Kohle und Entwickelung von Anilingeruch. Sie ist eine wahre Säure, welche die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit den Alkalien austreibt. Von Kalilauge wird sie viel leichter zersetzt, als die Schwefelharnstoff-Benzoësäure; wird ihre kalische Lösung mit einem Bleisalz versetzt, so scheidet sich beim Erwärmen augenblicklich Schwefelblei aus.

Senföl-Benzoësäure erhält man auch, wenn man Schwefelharnstoff-Benzoësäure mit Salzsäure übergiefst und eine Stunde lang kocht; salzsaure Amidobenzoësäure geht in Lösung :

$$CS(NH.C^6H^4.CO^2H)^2 + HCl = CSN.C^6H^4.CO^2H + NH^2.C^6H^4.CO^2H, HCl.$$

Erwärmt man die Säure mit Wasser und Quecksilberoxyd, so wird sie in derselben Weise verändert, wie die Schwefelharnstoff-Benzoësäure; es entsteht Schwefelquecksilber und ein schwefelfreier, in Wasser leicht löslicher Körper, offenbar das Cyansäure-Derivat $CON.C^6H^4.CO^2H$. Mangel an hinreichendem Material verhinderte uns, dasselbe eingehender zu untersuchen.

Als senfölartige Verbindung mufste die Säure $CSN.C^6H^4.CO^2H$ die Fähigkeit haben, sich mit Anilin zu verbinden, und es mufste dann derselbe Körper entstehen, welchen Merz und Weith durch Vereinigung von Amidobenzoësäure mit Phenylsenföl dargestellt haben *). Die Uebereinstimmung des Productes mit den von diesen Chemikern gemachten Angaben war dann ein endgültiger Beweis dafür, dafs wir wirklich die Senföl-Benzoësäure in Händen hatten.

Einige Gramme der Senfölsäure wurden in einem Kölbchen mit Anilin übergossen; eine zwar schwache, aber doch merkliche Erwärmung zeigte an, dafs Reaction stattfand, welche wir durch Wasserbadwärme unterstützten. Nach längerer Digestion ging die Senfölsäure in Lösung; die Masse, welche sich dunkel gefärbt hatte, wurde in Eisessig gelöst und die Lösung in ein dreifaches Volumen heifsen Wassers gegossen. Während das überschüssige Anilin als essigsaures Salz gelöst blieb, schied sich das Product der Reaction beim Erkalten in feinen schimmernden farblosen Krystallnadeln aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser vollkommen rein waren und der Analyse unterworfen werden konnten.

0,2410 Grm. gaben 0,5470 CO^2 und 0,1040 H^2O.

0,2590 Grm. gaben 0,5848 CO^2 und 0,1108 H^2O.

0,3100 Grm. gaben 0,2275 Pt.

0,2910 Grm. gaben 0,2120 Pt.

0,3210 Grm. gaben 0,2723 $BaSO^4$.

0,2150 Grm. gaben 0,1800 $BaSO^4$.

							$C^{14}H^{12}N^2SO^2$
C	61,90	61,58	—	—	—	—	61,76
H	4,79	4,75	—	—	—	—	4,41
N	—	—	10,41	10,83	—	—	10,29
S	—	—	—	—	11,65	11,50	11,77
O	—	—	—	—	—	—	11,77

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 244.

Die Verbindung hat somit die Zusammensetzung, welche dem Körper

$$\begin{array}{l} NH.C^6H^5 \\ | \\ CS \\ | \\ NH.C^6H^4.CO^2H, \end{array}$$

dem Additionsproduct von Senfölbenzoësäure mit Anilin oder von Phenylsenföl mit Amidobenzoësäure zukommt. Ihre Eigenschaften stimmen mit den Angaben von Merz und Weith überein. Sie ist schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Alkalien und kohlensauren Alkalien wird sie aufgenommen und durch Zusatz einer Säure wieder ausgeschieden. Kocht man sie mit einer ammoniakalischen Silber- oder alkalischen Bleisalzlösung, so tritt der Schwefel sofort in Form des Schwefelmetalls aus. Der Schmelzpunkt (den Merz und Weith nicht angeben) liegt bei 190 bis 191°.

$CSCl^2$ und Benzamid.

In der Absicht, ein Benzoylsenföl darzustellen, erhitzten wir gleiche Molecule Benzamid und Sulfocarbonylchlorid einige Stunden lang auf 150°. Der Inhalt der Röhren bestand danach aus einer Kruste farbloser Krystalle und aus einer nur wenig gefärbten Flüssigkeit, deren Volumen dem des angewendeten Sulfocarbonylchlorids mindestens gleich war. Die Röhren öffneten sich unter starkem Druck, es entwichen Ströme von Chlorwasserstoff und Kohlenoxysulfid, welche den gröfsten Theil der leicht flüchtigen Flüssigkeit in Dampfform mit fortführten, während der gelöste feste Körper in dem Mafse, als dieses geschah, sich ausschied. Es hinterblieb eine breiige Masse, welche stark nach Benzonitril roch und daneben den Geruch von Schwefelkohlenstoff deutlich erkennen liefs. In kochendem Wasser löste sie sich nach vorhergehendem Schmelzen ohne Rückstand auf. Aus der Lösung wurden durch

fractionirte Krystallisation nach einander viel unzersetztes Benzamid, geringe Mengen eines bei 99° schmelzenden Körpers von der Zusammensetzung $C^{14}H^{15}NO^4$ (von dem in der unten folgenden Mittheilung die Rede sein soll), endlich etwas Salmiak erhalten. Feste schwefelhaltige Producte traten nicht auf.

Um die Natur der leichtflüchtigen Reactionsproducte feststellen zu können, wurden in einem zweiten Versuche Benzamid und Sulfocarbonylchlorid in einem Kölbchen im Wasserbade digerirt. Die entweichenden Gase, nachdem sie einen verticalen Kühler passirt hatten, traten in einen Kolben, welcher Wasser enthielt, um das Chlorwasserstoffgas zurückzuhalten. Die nicht absorbirten Gase mufsten, um über ihre Menge ein ungefähres Urtheil zu gestatten, durch in einer zweiten Vorlage enthaltenes Wasser entweichen.

Es wurden auf ein Molecul Benzamid mehr als 2 Molecule Sulfocarbonylchlorid angewendet. Während der Erwärmung verwandelte sich das Anfangs breiige Gemisch in eine durchsichtige Flüssigkeit, welche ununterbrochen in reichlicher Menge Chlorwasserstoff- und Kohlenoxysulfidgas ausgab. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hatte, wurde erkalten gelassen, wobei der Inhalt des Kolbens wieder breiig erstarrte. Derselbe besafs gar nicht mehr den characteristischen Geruch des $CSCl^2$, obgleich dieses im Ueberschufs angewendet und, wie sich später zeigte, das Benzamid kaum zur Hälfte zersetzt worden war; dagegen trat der Geruch nach Schwefelkohlenstoff und nach Benzonitril deutlich hervor.

Während der Operation hatte sich in den vorgelegten Kolben eine nicht ganz unbeträchtliche Menge einer öligen Flüssigkeit angesammelt, deren Dämpfe von den entweichenden Gasen mitgeführt worden waren und in Folge theilweiser Absorption der letzteren (besonders des Chlorwasserstoffs) durch das vorgeschlagene Wasser sich hatten condensiren können.

Die Flüssigkeit hatte die Farbe und den Geruch des Sulfocarbonylchlorids, enthielt jedoch nur wenig davon. Als nämlich dasselbe durch Schütteln mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali hinweggenommen wurde, verminderte sich das Volumen des Oels nur unbedeutend; dabei wurde es farblos und es trat deutlich der Geruch nach Schwefelkohlenstoff hervor. Um diesen zu zerstören, wurde mit alkoholischer Kalilauge digerirt; nach Zusatz von Wasser schied sich dann eine geringe Menge eines schweren Oels aus, welches am Geruch als Chlorkohlenstoff CCl^4 erkannt werden konnte. Ebenso bestand die Flüssigkeit, welche in dem Kolben zurückgeblieben war, in dem Benzamid und Sulfocarbonylchlorid zusammen erhitzt worden, in der Hauptsache aus Chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Als sie von dem beim Erkalten sich ausscheidenden festen Körper getrennt und der Destillation unterworfen wurde, ging bei 40 bis 50° Schwefelkohlenstoff, bei 70 bis 80° Chlorkohlenstoff ziemlich rein über; in der Retorte blieb schliefslich Benzonitril, welches nach wiederholtem Fractioniren den Siedepunkt 191° zeigte.

Der Verlauf der Operation war demnach bei Digestion im Wasserbade im Wesentlichen derselbe, wie bei stärkerem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren. Es bildeten sich hier wie dort Benzonitril, Kohlenoxysulfid, Chlorwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff. Der ausgeschiedene feste Körper aber war nur unverändertes Benzamid; den bei den ersten Operationen erhaltenen Körper $C^{14}H^{15}NO^4$, so wie Salmiak konnten wir nicht auffinden.

Bei Einwirkung von Sulfocarbonylchlorid auf Benzamid findet demnach folgende Umsetzung statt. $CSCl^2$ wirkt auf einen Theil des Benzamids so ein, dafs es ihm Wasser entzieht und sich mit diesem umsetzt unter Bildung von Benzonitril, Kohlenoxysulfid und Chlorwasserstoff, während gleichzeitig der gröfsere Theil des Sulfocarbonylchlorids sich in ein

Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff verwandelt, ohne weiter zur Wirkung zu kommen. Ungefähr drei Viertel des angewendeten Benzamids blieben unangegriffen.

$$C^6H^5 . CO . NH^2 + CSCl^2 = C^6H^5 . CN + CSO + 2 HCl$$
$$2 CSCl^2 = CS^2 + CCl^4.$$

Die höchst auffallende Umlagerung der Atome, welche die zweite Gleichung ausdrückt, erfährt das Sulfocarbonylchlorid nicht, wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, wenn man es für sich allein mehrere Stunden lang auf 100 bis 120° erhitzt. Wir vermutheten daher, dafs der Chlorwasserstoff oder das Kohlenoxysulfid, welche durch Einwirkung des dem Benzamid entzogenen Wassers auf das $CSCl^2$ entstanden waren, die Umsetzung bedingt hatten. Es wurde dieses noch wahrscheinlicher durch die von dem Einen von uns früher gemachte Erfahrung *), dafs bei der Erhitzung von $CSCl^4$ mit Zink neben anderen Producten auch CS^2 und CCl^4 auftraten, wofür die Erklärung in einer Wirkung des entstandenen Chlorzinks auf das gleichzeitig gebildete $CSCl^2$ gesucht wurde. Um hierüber zu entscheiden, untersuchten wir, ob $CSCl^2$, wenn es mit Wasser erhitzt wird, dieselbe Veränderung erfährt; um jedoch eine Zersetzung des Kohlenoxysulfids zu vermeiden, wendeten wir das Wasser in gebundener Form an und zwar als wasserhaltigen Gyps, welchen wir mit Sulfocarbonylchlorid einige Stunden auf 130° erhitzten.

Nach Oeffnen des Rohrs entwichen grofse Mengen von COS und HCl. Die vom Gyps abdestillirte Flüssigkeit wurde von schwefligsaurem Kali vollständig aufgenommen, bestand also nur aus unzersetztem Sulfocarbonylchlorid; Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff waren nicht entstanden. Somit bleibt nur übrig, seine Zersetzung in letztere beiden als eine

---

*) Diese Annalen 167, 200.

Art von Contactwirkung des in Zersetzung begriffenen Benzamids (vielleicht in Folge einer ephemeren Verbindung von $CSCl^2$ mit Benzonitril) anzusehen, wobei, obschon Sulfocarbonylchlorid in grofsem Ueberschufs angewendet wurde, der gröfste Theil des Benzamids unzersetzt blieb.

Die Verbindung $C^{14}H^{15}NO^4$, deren Auftreten oben erwähnt wurde, verdankt, wie weitere Versuche lehrten, ihren Ursprung der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Benzamid. (Siehe die folgende Mittheilung).

Die Darstellung eines Benzoylsenföls ist uns also nicht gelungen. Weitere Versuche müssen zeigen, ob andere Säureamide ein günstigeres Resultat ergeben, als das Benzamid.

---

68) Ueber Dibenzamid;

von *P. Schäfer.*

Beim Erhitzen von Benzamid mit Sulfocarbonylchlorid wurde, wie in vorstehendem Aufsatz erwähnt ist, ein neuer zum Benzamid in naher Beziehung stehender Körper erhalten, unter Umständen, welche vermuthen liefsen, dafs seine Entstehung auf eine Reaction zwischen diesem und Chlorwasserstoff zurückzuführen sei. Um hierüber zu entscheiden und gleichzeitig die Substanz in reichlicherer Menge zu gewinnen, habe ich Benzamid, welches in einem Paraffinbade bei 130° flüssig erhalten wurde, mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt. Letzteres wurde nur sehr langsam absorbirt, während die Anfangs durchsichtige Flüssigkeit sich durch Ausscheidung von Salmiak trübte. Nach 6 Stunden unterbrach ich die Operation und löste die wachsartig erstarrte Masse in möglichst wenig heifsem destillirtem Wasser. Aus dieser Lösung erhielt

ich mit dem Erkalten derselben eine nicht unerhebliche Menge von Benzoësäure in schönen langen Nadeln, hierauf nach weiterem Eindampfen unzersetztes Benzamid, dessen Gewicht ungefähr die Hälfte des angewendeten betrug. Schliefslich krystallisirte in verhältnifsmäfsig sehr geringer Menge der vorerwähnte Körper in durchsichtigen Blättern, in Zusammensetzung und Eigenschaften übereinstimmend mit dem durch $CSCl^2$ erhaltenen. Die Mutterlauge enthielt reichliche Mengen von Salmiak.

Zu den Analysen 1 und 2 diente mittelst Chlorwasserstoffgas, zu 3 bis 6 mittelst $CSCl^2$ dargestellte Substanz.

1. 0,2520 Grm. gaben 0,5970 CO^2 und 0,1272 H^2O.
2. 0,3750 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,1452 Pt.
3. 0,3205 Grm. gaben 0,7597 CO^2 und 0,1533 H^2O.
4. 0,2300 Grm. gaben 0,5415 CO^2 und 0,1118 H^2O.
5. 0,2115 Grm. gaben 0,0776 Pt.
6. 0,2530 Grm. gaben 0,0948 Pt.

	Gefunden						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	$C^{14}H^{15}NO^4$
C	64,61	—	64,65	64,21	—	—	64,37
H	5,61	—	5,31	5,40	—	—	5,75
N	—	5,49	—	—	5,20	5,32	5,36
O	—	—	—	—	—	—	24,52

Der Körper schmilzt bei 99°. Er ist ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich auch in Alkohol, Aether und Chloroform. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Beim Kochen selbst mit verdünnten kohlensauren Alkalien tritt Zersetzung ein, es entweicht Ammoniak und es bildet sich Benzoësäure.

Die Zusammensetzung ist die eines mit 2 Mol. Wasser krystallisirten Dibenzamids $NH(C^7H^5O)^2 + 2H^2O$. Bedenkt man, dafs bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Acetamid Diacetamid entsteht, so kann man nicht wohl daran zweifeln, dafs die Verbindung in dieser Weise aufzufassen ist. Freilich mufste es wünschenswerth erscheinen die Formel durch Analyse der wasserfreien Verbindung zu verificiren.

Zu diesem Behuf wurde das wasserhaltige Dibenzamid zunächst zwei Stunden lang auf 100° erhitzt, wobei bereits Sublimation begann; dann wurde es in einem Schälchen, welches mit einem gewölbten Glase bedeckt war, im Sandbade vorsichtig stärker erhitzt und das gesammelte Sublimat untersucht. Dasselbe hatte grofse Aehnlichkeit mit Benzoësäure, mit der es auch im Schmelzpunkt sehr nahe übereinstimmte, und der Stickstoffgehalt erwies sich so gering (1,7 bis 1,9 pC.), dafs derselbe nur einer Beimischung zugeschrieben werden konnte. Es war offenbar eine Zersetzung eingetreten, wahrscheinlich in folgender Weise :

$$NH(C^7H^5O)^2 + 2 H^2O = C^7H^6O^2 + NH^3 . C^7H^5O + H^2O.$$

Es blieb mir nun zur Darstellung des wasserfreien Dibenzamids noch der Weg übrig, dafs ich geschmolzenes Benzamid durch lange fortgesetzte Behandlung mit HCl möglichst vollständig umwandelte, in wasserfreiem Aether löste und Benzamid und Dibenzamid durch Krystallisation aus Aether zu trennen suchte. Es schieden sich beim Verdunsten der Lösung neben schuppigen Krystallen des ersteren schön ausgebildete zu Drusen vereinigte rhombische Säulen aus, welche aber bei weiterem Verdunsten, unzweifelhaft durch Anziehung von Wasser aus der Luft, wieder verschwanden. Es wurden dann wieder die Krystalle der wasserhaltigen Verbindung erhalten. Leider hatte ich es unterlassen, die ätherische Lösung vor Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft dadurch zu schützen, dafs ich sie im Vacuum über Schwefelsäure verdunstete. Eine Wiederholung des Versuchs mufs ich auf eine spätere Zeit verschieben, da mir eine Veränderung meines Wohnorts dieselbe für jetzt unmöglich macht.

Es wurde oben angeführt, dafs aus der wässerigen Lösung des mit Chlorwasserstoffgas behandelten Benzamids reichliche Mengen von Benzoësäure krystallisirten. Wenn, statt in Wasser, in Aether gelöst wurde, trat dieselbe nicht auf, sie ist also

in den ursprünglichen Reactionsproducten nicht enthalten, wie es denn ja auch beim Zusammentreffen von Benzamid mit trockenem Chlorwasserstoff an einer Quelle für das Hydroxyl mangelt. Es entsteht die Benzoësäure vielmehr erst beim Erhitzen mit Wasser aus dem Benzamid oder Dibenzamid unter Mitwirkung des diesen anhaftenden Chlorwasserstoffs :

$$NH^2 . C^7H^5O + HCl + H^2O = C^7H^6O^2 + NH^4Cl,$$

wodurch sich denn auch das Auftreten auffallend grofser Mengen von Chlorammonium in der wässerigen Lösung erklärt.

---

69) Notiz über ein Polyaceton;

von *W. Heintz.*

(Eingelaufen den 9. Juli 1873.)

Es ist bekannt, dafs starke Basen, wie Aetzkali und gebrannter Kalk im trockenen Zustande dem Aceton Wasser entziehen und hierdurch zur Bildung von Körpern Anlafs geben, die aus mehreren Moleculen Aceton unter Austritt einer geringeren Anzahl von Moleculen Wasser entstehen. So bildet sich der Mesitäther $C^6H^{10}O$ und wahrscheinlich auch das Phoron $C^9H^{14}O$. Es dürfte indessen noch nicht bekannt sein, dafs selbst nicht ganz concentrirte Lösungen von Kaliumhydroxyd das Aceton in solcher Weise verwandeln können.

Nach vielen Versuchen ist die beste Methode, um hiervon den Beweis zu liefern, Aceton mit Wasser zu mischen und nun so viel concentrirteste Kaliumhydroxydlösung allmälig hinzuzusetzen, bis der gröfsere Theil des Acetons sich auf der Oberfläche der Kaliumhydroxydlösung angesammelt hat. Man thut wohl, diejenige Wassermenge durch einen Vorversuch zu bestimmen, durch welche die anzuwendende concentrirte

Kalilösung bis zum specifischen Gewicht von 1,25 bis 1,30 herabgebracht wird, und in diesem Verhältnifs nach einander Wasser und dann Kalilösung dem Aceton beizumischen.

Fügt man nun einige Tropfen wenig verdünnter Schwefelsäure zu dem durch einen Scheidetrichter von der Kalilösung getrennten Aceton bis zur Neutralisation hinzu und destillirt das von dem schwefelsauren Kali abfiltrirte Aceton im Wasserbade ab, so bleibt ein bedeutender Rückstand, der mehr oder weniger braun gefärbt ist. Steigert man die Temperatur, so erhebt sie sich bald bis ungefähr 130° und darüber, und nun geht eine im Wasser nicht lösliche, sehr dünnflüssige, nach mehrfacher fractionirter Destillation um 130° C. kochende Flüssigkeit über.

Dann steigt die Temperatur bedeutend höher, über 200°, und eine minder dünnflüssige Flüssigkeit, wahrscheinlich Phoron, sammelt sich in der Vorlage an.

Die Untersuchung der um 130° C. destillirenden Flüssigkeit macht es wohl wahrscheinlich, dafs sie Mesitäther enthält. Aber gewifs ist noch ein an Sauerstoff reicherer Körper darin vorhanden.

Das specifische Gewicht der analysirten Substanz war 0,861 bei 18° C. statt 0,848 bei 23° C. *), und ihr Geruch keineswegs der der Pfefferminze, sondern ätherisch, an Aceton erinnernd und nach fast vollständigem Verdunsten dem des Katzenharns aufserordentlich ähnlich.

Die Analyse der nach sechsfacher fractionirter Destillation zwischen 130 und 132° C. aufgefangenen Flüssigkeit lieferte folgende Zahlen :

I. 0,1928 Grm. gaben 0,4807 Kohlensäure und 0,1506 Wasser.

II. 0,2273 Grm. gaben 0,5664 Kohlensäure und 0,1792 Wasser.

---

*) Fittig, diese Annalen **110**, 34.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	68,00	67,96	73,47	6 C
Wasserstoff	8,68	8,76	10,20	10 H
Sauerstoff	23,32	23,28	16,33	1 O
	100,00	100,00	100,00.	

Die gefundenen Zahlen würden etwa zu der Formel C^4H^6O passen, die 68,57 Kohlenstoff und 8,57 Wasserstoff verlangt. Ich bin aber weit entfernt zu glauben, dafs diese Formel Berechtigung habe. Meine Meinung ist vielmehr, dafs die analysirte Substanz ein Gemisch ist von Mesitäther mit einer anderen an Sauerstoff reicheren, auch um 130° C. herum kochenden Substanz. Aceton kann nicht beigemischt gewesen sein, weil sein Kochpunkt zu abweichend ist, und das später zu beschreibende Polyaceton auch nicht, einmal weil dessen Kochpunkt um 35° höher liegt und dann, weil zur Entfernung desselben die für Mesitäther gehaltene Flüssigkeit vielfach mit Wasser geschüttelt war, worin das Polyaceton löslich ist. Dafs aber ein Gemisch vorlag, ergiebt sich daraus, dafs die zuletzt bei 132° C. übergegangene Portion des vermeintlichen Mesitäthers bei der Analyse allerdings Zahlen lieferte, die der Zusammensetzung dieses Körpers nahe kommen.

I. 0,2086 Grm. gaben 0,5502 Kohlensäure und 0,1911 Wasser.

II. 0,2852 Grm. gaben 0,7545 Kohlensäure und 0,2595 Wasser.

III. 0,2349 Grm. gaben 0,6202 Kohlensäure und 0,2115 Wasser.

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	71,93	72,15	72,01	73,47	6 C
Wasserstoff	10,18	10,11	10,00	10,20	10 H
Sauerstoff	17,89	17,74	17,99	16,33	1 O
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Den Mesitäther rein abzuscheiden und die Natur des ihm beigemengten Körpers zu ermitteln, ist mir bisher nicht gelungen, vielleicht nur, weil die Menge der zu Gebote stehenden Substanz nicht genügte, um die beiden Körper von sehr

nahe gleichem Siedepunkte durch fractionirte Destillation von einander zu trennen.

Bei Anwendung eines unreinen käuflichen Acetons zu vorbeschriebenem Versuch zeigte sich, dafs um 170° herum eine in Wasser leicht lösliche, nicht dünnflüssige Flüssigkeit überging und diese ist das Polyaceton. Man kann es leicht rein erhalten, vorausgesetzt dafs genügende Mengen zu Gebote stehen, wenn man das zwischen 150 und 180° C. Uebergegangene mit Wasser schüttelt, das Ungelöstgebliebene von der Wasserlösung trennt, diese mit Chlorcalcium sättigt und mit Aether ausschüttelt. Destillirt man den Aether ab, so bleibt ein Rückstand, aus dem durch mehrfache fractionirte Destillation eine farblose Flüssigkeit von der Consistenz eines sehr dünnen Syrups abgeschieden werden kann, deren Kochpunkt bei 166 bis 168° C. liegt und welche sich in Wasser vollkommen klar löst.

Bei der Analyse einer Probe, die auf Zusatz von Wasser noch merklich getrübt wurde, erhielt ich folgende Zahlen :

I. 0,2126 Grm. lieferten 0,4812 Kohlensäure und 0,1954 Wasser,

Die Analyse eines mit Wasser ohne alle Trübung sich mischenden Präparats ergab :

II. 0,2212 Grm. gaben 0,5017 Kohlensäure und 0,2056 Wasser.

III. 0,2272 Grm. gaben 0,5153 Kohlensäure und 0,2121 Wasser.

Die Resultate sind folgende :

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	61,73	61,86	61,86	62,07	3 C
Wasserstoff	10,21	10,33	10,38	10,35	6 H
Sauerstoff	28,06	27,81	27,76	27,58	1 O
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Dieser Körper hat hiernach dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Aceton. Der so bedeutend höhere Kochpunkt deutet an, dafs sein Molecul gröfser ist, als das des Acetons. Ich halte ihn für das Analogon des Duplosulf-

acetons von Wislicenus *), kann die Richtigkeit dieser Behauptung indessen leider nicht beweisen. Ein Versuch, die Dampfdichte desselben nach der von Hofmann **) und zuletzt von Wichelhaus ***) verbesserten Gay-Lussac'schen Methode festzustellen, scheiterte daran, dafs es nicht gelang, die ganze Menge der abgewogenen Flüssigkeit im Vacuum durch kochenden Amylalkohol in Dampf zu verwandeln.

Damit war leider die letzte Menge der mir zu Gebote stehenden reinen Substanz verbraucht.

Ich habe mich vergeblich bemüht, den Ursprung des zu dem Versuch verwendeten, aus einer renommirten chemischen Fabrik bezogenen Acetons zu ermitteln, bin daher nicht im Stande, die Untersuchung mit dem gleichen Material fortzusetzen.

Bei den Versuchen der Bildung dieses Körpers nachzuspüren, kam es zunächst darauf an, zu untersuchen, ob reines Aceton durch Einwirkung von Kaliumhydroxydlösung in Polyaceton übergeführt werden könne. Zu dem Zweck stellte ich aus der reinen Verbindung des Acetons mit saurem schwefligsaurem Natron durch Destillation mit einer Lösung von kohlensaurem Natron reinstes Aceton dar, mischte es mit Wasser und fügte dann so viel concentrirte Kalilösung allmälig hinzu, bis das Verhältnifs von Wasser und Kalilösung erreicht war, bei welchem die Mischung beider ein specifisches Gewicht von 1,25 bis 1,30 besessen haben würde.

Es fand sich aber in dem oben aufschwimmenden Aceton, welches sich etwas bräunlich gefärbt hatte, zwar der um 130° C. kochende, nicht mit Wasser mischbare Körper und auch eine

---

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 324.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1, 198.

***) Daselbst 3, 166.

kleine Menge der viel schwerer flüchtigen, in Wasser nicht löslichen für Phoron gehaltenen Substanz, aber keine Spur des Polyacetons.

Hiernach ist das Polyaceton nicht ein Product der Einwirkung von Kalilösung auf Aceton, sondern präexistirt entweder schon in dem käuflichen Aceton, oder entsteht aus einem es verunreinigenden Bestandtheil durch die Einwirkung der Kalilösung. Ich halte letzteres für das wahrscheinlichere; denn es gelang mir, aus im Wasserbade abdestillirtem käuflichen Aceton durch die oben beschriebene Behandlungsweise Polyaceton zu erhalten, was schwerlich hätte der Fall sein können, wenn dasselbe nicht erst durch das Kali aus einem leichter flüchtigen Körper erzeugt worden wäre. Denn es ist nicht anzunehmen, dafs bei Destillation des Acetons im Wasserbade eine so bedeutende Menge des so schwer flüchtigen Körpers habe überdestilliren können, als sich nachher in dem durch die Kalilösung allerdings verminderten Acetonquantum vorfand.

Leider stand mir nicht mehr von dem ursprünglichen, noch nicht mit Kalilösung behandelten Aceton zu Gebote, so dafs ich nicht die Unmöglichkeit, daraus durch vielfache fractionirte Destillation Polyaceton abzuscheiden, constatiren konnte. Augenblicklich mit anderen Arbeiten beschäftigt, verzichte ich auf weitere Untersuchung dieses Gegenstandes und begnüge mich damit, die Aufmerksamkeit derjenigen, welche sich mit der Erforschung der Zusammensetzung des rohen Acetons beschäftigen mögen, darauf gelenkt zu haben.

Für diese möchte es auch nicht ohne Interesse sein, dafs in dem käuflichen Aceton oft ein stickstoffhaltiger Körper enthalten ist, der durch kalte Kalihydratlösung vom specifischen Gewicht 1,3 zur Bildung von Ammoniak und einer anderen flüchtigen, mit Salzsäure und Platinchlorid gut krystallisirenden Verbindung Anlafs giebt. Dafs dem so ist, ergiebt sich

einfach daraus, dafs mit Kalilösung kurze Zeit geschütteltes käufliches Aceton, mit Schwefelsäure neutralisirt, abdestillirt und dann lange Zeit mit Kalilösung in Berührung gelassen, ammoniakalische Dämpfe ausstöfst, welche man durch verdünnte Schwefelsäure absorbiren lassen kann. Die daraus erzeugte salzsaure Verbindung liefert mit Platinchlorid theils Platinsalmiak, theils gröfsere prismatische Krystalle einer anderen Platinverbindung, welche in zur Analyse genügender Menge mir leider nicht zu Gebote standen.

Schliefslich will ich nicht unbemerkt lassen, dafs das aus der krystallisirten Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron dargestellte reine Aceton, wie zu erwarten, mit Kalilösung keine alkalisch reagirenden Dämpfe entwickelte.

Halle, den 30. Juni 1873.

---

70) Ueber die Darstellung des Alanins mittelst Cyankalium und einen dabei als Nebenproduct erhaltenen Körper (Lactylharnstoff);

von *W. Heintz.*

(Hierzu Tafel I.)

Nach Strecker's Vorschrift *) zur Darstellung des Alanins werden wässerige Lösungen von Aldehydammoniak und Blausäure in dem Verhältnifs von 2 Gewichtstheilen von jenem auf 1 Gewichtstheil wasserfreier Blausäure vermischt, die Mischung mit Salzsäure im Ueberschufs versetzt und im Wasserbade verdunstet.

Ich habe gefunden, dafs man auch eine recht gute Ausbeute an Alanin erhält, wenn man anstatt Blausäure Cyan-

*) Diese Annalen 75, 29.

kalium anwendet. Natürlich mufs dann zur Reindarstellung des Alanins etwas anders, als Strecker vorschreibt, verfahren werden. Es ist möglich, die Anwendung des Bleioxydhydrats ganz zu umgehen.

Löst man zwei Theile Aldehydammoniak und drei Theile Cyankalium in Wasser, fügt Salzsäure im Ueberschufs hinzu und dampft die Lösung, nachdem sie einige Tage gestanden hat, im Wasserbade ein, so krystallisirt viel Chlorammonium und Chlorkalium aus, und die davon getrennte syrupartige Mutterlauge enthält das salzsaure Alanin. Sie wird mit Hülfe von mit etwas Aether versetztem starkem Alkohol von dem gröfsten Theil des Chlorkaliums und Chlorammoniums getrennt. Darauf wird der Aether haltende Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Ammoniak übersättigt und mittelst Alkohol unreines, natürlich Salmiak enthaltendes Alanin ausgeschieden.

Daraus kann das Alanin leicht rein erhalten werden, wenn man es mit Salzsäure eindunstet, den Rückstand mit Aether enthaltendem Alkohol extrahirt, die Hauptmenge des Aethers bei gelinder Wärme abdestillirt und zu der heifsen alkoholischen Lösung wässeriges Ammoniak hinzufügt. Die Menge desselben darf nicht zu klein sein, weil sonst beim Erkalten neben Alanin auch Salmiak krystallisiren würde, aber auch nicht zu grofs, weil dann auch das Alanin gelöst bleiben würde. Man thut wohl, zunächst zu der lauwarmen Flüssigkeit nur so viel Alkohol hinzuzusetzen, dafs die an der Oberfläche sich zuerst bildende Trübung beim Umrühren mit gröfster Leichtigkeit verschwindet.

Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen und geprefst. Aus der Mutterlauge kann durch Abdestilliren des Ammoniaks und Alkohols, Verdunsten mit Salzsäure bis zum Syrup, Extrahiren mit Aetheralkohol u. s. w. noch mehr Alanin gewonnen werden.

Durch Thierkohle kann das Alanin, wenn es noch gefärbt erscheinen sollte, leicht blendend weifs erhalten werden. Das Umkrystallisiren geschieht am Besten aus der warmen wässerigen Lösung durch Zusatz von Alkohol. Hat man das richtige Verhältnifs der beiden Lösungsmittel zu dem Alanin getroffen, so krystallisirt letzteres beim Erkalten in glänzenden nadelförmigen Krystallen.

Nach dieser Methode wird nicht alles Aldehydammoniak in Alanin umgewandelt. Die alkoholische Flüssigkeit, welche von dem Salmiak enthaltenden Alanin getrennt worden ist, enthält mehrere Körper gelöst, von denen ich aber nur einen im reinen Zustande habe darstellen können. Ich erhielt ihn, als ich den Versuch machte, Milchsäure in jener Flüssigkeit aufzufinden.

Zu dem Ende wurde dieselbe zur möglichsten Entfernung von Kali und Ammoniak mit Schwefelsäure gefällt, der Alkohol von dem Filtrate abdestillirt, aus dem Rückstande mit Silberoxyd das Chlor, aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Silber, dann durch Kochen mit einem geringen Ueberschufs von Barythydrat ein kleiner Rest von Ammoniak, endlich mit Schwefelsäure genau der Baryt abgeschieden. Durch Verdunsten des Filtrats blieb ein syrupartiger Rückstand, der in Alkohol sich unter Zurücklassung einer nur kleinen Menge Alanin löste, welche Lösung durch Zusatz von Aether einen braunen Syrup absetzte. Die davon getrennte alkoholisch-ätherische Lösung konnte Milchsäure enthalten.

Nach Abdestilliren des Aethers und Alkohols sättigte ich defshalb die saure Flüssigkeit mit Kalk. Bei längerem Stehen der zum dünnen Syrup abgedampften Lösung bildeten sich darin lange nadelförmige Krystalle, die durch Pressen und Umkrystallisiren sich leicht reinigen liefsen.

Schon der Umstand, dafs diese Substanz in deutlichen Krystallen anschiefst, beweist, dafs sie aus milchsaurem Kalk

nicht bestehen kann. Aufserdem lehrte aber ein Versuch, dafs sie ohne Rückstand verbrennt, also gar keine fixe Basis enthält.

Aus der in der Kälte allmälig verdunstenden Lösung krystallisirt dieselbe in grofsen farblosen Krystallen, die an der Luft leicht verwittern und sich mit einem weifsen Pulver überziehen. Die Form der Krystalle läfst sich deshalb schwer bestimmen. Entstehen die Krystalle in der heifsen Flüssigkeit, während sie sich abkühlt, so bilden sie weifse, harte, aus concentrisch gruppirten mikroscopischen Nadeln bestehende Krystalldrusen, welche nicht verwittern, also wasserfrei sind. Sie verlieren in der That bei 100 bis 110° nicht an Gewicht.

Die Analyse der grofsen Krystalle ergab Folgendes :

I. 0,4231 Grm. verloren bei 100° 0,0577 Wasser.

II. 0,3400 Grm. verloren bei 100° 0,0458 Wasser.

III. 0,3127 Grm. verloren bei 100° 0,0426 Wasser.

IV. 0,354 Grm. verloren bei 100° 0,0485 Wasser.

V. 0,300 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,4695 Kohlensäure und 0,1545 Wasser.

VI. 0,299 Grm. gaben 0,468 Kohlensäure und 0,1540 Wasser.

VII. 0,2425 Grm. gaben 0,3754 Kohlensäure und 0,1172 Wasser.

VIII. 0,2217 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,3749 Platin.

IX. 0,2617 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,4432 Platin.

In 100 Theilen :

	Gefunden						
	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	Berechnet	
Kohlenstoff	42,68	42,69	42,22	—	—	42,11	4 C
Wasserstoff	5,72	5,72	5,37	—	—	5,26	6 H
Stickstoff	—	—	—	24,00	24,02	24,56	2 N
Sauerstoff	—	—	—	—	—	28,07	2 O
						100,00.	

Das bei den Analysen V und VI erhaltene Wasser reagirte sauer und war Salpetersäure darin bestimmt nachzuweisen. Dadurch erklärt sich das geringe Zuviel von Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Formel für diesen Körper kann daher sein

C^3H^5NO oder ein Multiplum davon. Aus dem Wassergehalt ergibt sich die Formel $C^4H^6N^2O^2 + H^2O$, welche 13,64 pC. Wasser verlangt. Gefunden sind 13,64, 13,47, 13,63 und 13,70 pC.

Diese Substanz krystallisirt in rhombischen Prismen, deren scharfe Kante mit dem Winkel (S : S) von 42°30′ eine Abstumpfungsfläche A trägt, welcher parallel die Krystalle leicht spaltbar sind, und auf welche die vordere wie die hintere schiefe Endfläche gerade aufgesetzt ist.

Die Endflächen schneiden sich (P : P) unter einem Winkel von ca. 137°, diese und die Abstumpfungsfläche der scharfen Prismenkante (P : A) unter einem Winkel von 111°30′.

Dieser Winkel war schwer genau zu messen wegen Gestreiftheit der Abstumpfungsfläche der scharfen Prismenkante. Prismenflächen und schiefe Endfläche (S : P) schneiden sich unter einem Winkel von 97°30′.

Der Habitus der Krystalle wird durch die Zeichnungen Fig. 1 und 2 Taf. I. wiedergegeben. Fast immer ist die eine Endfläche bedeutend stärker ausgebildet als die andere, und namentlich dann, wenn der Krystall wie bei b in der Richtung der Hauptaxe sich nur wenig entwickelt hat.

Die entwässerten Krystalle schmelzen gegen 140° C. und sublimiren bei etwas höherer Temperatur, etwa bei 160° C., langsam in kleinen Krystallkörnern. Dabei bräunt sich indessen die geschmolzene Masse allmälig. Beim Erhitzen im Reagirglas bis zum Sieden tritt die Bräunung noch deutlicher ein, und ein Theil der Substanz setzt sich in Form concentrisch gruppirter Nadeln, ein anderer als Flüssigkeit ab. Letztere erstarrt allmälig zu einer durchsichtigen Masse, die beim

*) Obige Messungen, die wegen nicht genügender Spiegelung der an der Luft bald trübe werdenden Flächen nicht ganz genau geschehen konnten, sind von Herrn stud. phil. Hahn ausgeführt worden.

Reiben weifslich und undurchsichtig und von der geriebenen Stelle aus allmälig durch die ganze Masse krystallinisch wird.

Der Geschmack ist eigenthümlich bitterlich.

In Wasser und Alkohol ist diese Substanz leicht löslich. Auch Aether löst sie auf, jedoch ungleich schwieriger. Gegen Lakmuspapier verhält sie sich indifferent.

Ein Körper von obiger Zusammensetzung kann sich aus Aldehyd und Blausäure unter Wasseraufnahme nicht bilden. Eine so entstandene Substanz müfste zwei Wasserstoffatome mehr enthalten. Die Vermuthung lag daher nahe, dafs das in dem käuflichen Cyankalium enthaltene cyansaure Kali die Bildung des analysirten Körpers bedingt habe. Denn 1 Mol. Aldehyd, 1 Mol. Blausäure und 1 Mol. Cyansäure würden, wenn sie sich mit einander verbinden, einen Körper erzeugen von der Zusammensetzung $C^4H^6N^2O^2$.

Ein solcher Körper ist von Urech *) aus der durch Einwirkung von schwefelsaurem Alanin auf cyansaures Kali erhaltenen Lacturaminsäure durch Erhitzen bis 140° C. dargestellt worden. Es ist der Lactylharnstoff. Die Verschiedenheit der Angaben Urech's über die Eigenschaften des Lactylharnstoffs von den meinigen über den eben beschriebenen Körper haben mich veranlafst, den Gegenstand weiter zu verfolgen.

Um zunächst zu untersuchen, ob sich letztere Substanz bei gleichzeitiger Einwirkung von Cyansäure, Blausäure und Aldehyd im Entstehungsmoment bildet, wurden die Lösungen ungefähr äquivalenter Mengen Cyankalium, Kaliumcyanat und Aldehydammoniak mit einander gemischt und die Mischung sehr allmälig mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Die Mischung wurde verdunstet und das schwefelsaure Kali möglichst durch Krystallisation

---

*) Diese Annalen **165**, 99.

entfernt. Darauf ward mit Ammoniak übersättigt und möglichst zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Die Alkohollösung ward wiederum verdunstet, was dabei sich ausschied, mit Alkohol, dem $^1/_6$ seines Volumens Aether beigegeben war, gewaschen und geprefst und die letzte syrupartige Mutterlauge mit demselben Gemisch versetzt, wodurch noch mehr der krystallisirbaren Substanz sich ausschied. Ich erhielt so eine bedeutende Menge dieses Körpers, welcher sich bei dem Umkrystallisiren als identisch mit dem oben beschriebenen erwies. Durch das Resultat dieses Versuchs ist die Mitwirkung der Cyansäure bei Bildung desselben erwiesen.

Er entsteht durchaus analog, wie nach Urech's *) Angabe, der Acetonylharnstoff aus Aceton, Cyankalium, Kaliumcyanat und Salzsäure. Dafür sprechen auch Resultate der angestellten Versuche, Spaltungsproducte dieses Körpers zu erzeugen.

In Betreff des Verhaltens des Barythydrats zu dem Lactylharnstoff habe ich Folgendes beobachtet. Kocht man denselben mit Barytwasser im Ueberschufs, so entwickelt sich Ammoniak nur spurweise, selbst wenn man die Mischung so weit einkocht, dafs der Rückstand beim Erkalten erstarrt. Erhitzt man aber reines krystallisirtes Barythydrat mit demselben, so beginnt, sobald die Temperatur der Mischung wesentlich über 100°, etwa bis 130° C. gestiegen ist, lebhafte Ammoniakentwickelung. Steigert man die Temperatur bis 145° C., so hört schliefslich die Ammoniakentwickelung auf. Beim Auflösen der nun fest gewordenen Masse in Wasser bleibt ein bedeutender Rückstand, welcher aus reinem kohlensaurem Baryt besteht. Wird die wässerige Lösung mit Kohlensäure behandelt und gekocht, so enthält die von dem gebildeten

*) Diese Annalen **164**, 264.

kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit nur Spuren von Baryt und wenn man diese durch ein Minimum Schwefelsäure entfernt hat, so resultirt beim Verdunsten der Flüssigkeit eine weifse, süfs schmeckende, krystallisirbare Substanz mit allen Eigenschaften des Alanins. Kupferoxydhydrat namentlich wird von der Lösung dieses Körpers mit tief blauer Farbe aufgelöst und aus der Lösung krystallisirt die Kupferverbindung vollkommen mit den Eigenschaften und namentlich auch mit der Krystallform des Alaninkupfers heraus. In letzterem habe ich den Wasser- und Kupfergehalt bestimmt und gefunden :

0,2052 Grm. der lufttrockenen, bei 105° C. getrocknet an Gewicht nicht verlierenden Substanz hinterliefsen 0,0630 Kupferoxyd, entsprechend 30,70 pC.

0,2947 Grm. derselben Substanz verloren bei 120° C. nicht wesentlich an Gewicht, bei 130° aber 0,0204 = 6,92 pC. Das daraus erhaltene Kupferoxyd betrug 0,0911 = 33,21 pC. der wasserfreien Verbindung.

Die Krystalle des Alaninkupfers enthalten 7,00 pC. Krystallwasser und hinterlassen geglüht 30,85 pC. Kupferoxyd. Das wasserfreie Alaninkupfer liefert geglüht 33,18 pC. Kupferoxyd.

Obgleich nach Strecker's Angabe das Alaninkupfer seinen Wassergehalt schon bei 120° C. abgeben soll, die untersuchte Substanz aber selbst bei 125° C. denselben zurückhält, so finde ich darin doch keinen Grund daran zu zweifeln, dafs die aus dem Lactylharnstoff entstandene Substanz Alanin sei, weil ich mich überzeugt habe, dafs auch die Kupferverbindung des auf gewöhnliche Weise dargestellten Alanins bei 120° C. das Wasser nur äufserst langsam abgiebt, leicht und schnell erst bei etwa 130° C. Durch Erhitzen des Lactylharnstoffs mit Barythydrat bis 145° C. zerfällt derselbe hiernach unter Aufnahme von Wasser in kohlensaures Ammoniak und Alanin.

Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man Lactylharnstoff sehr lange am Rückflufskühler mit Barythydrat kocht. Bei meinem Versuch waren indessen 2 Grm. desselben nach

24 stündigem Kochen zwar zum gröfsten Theil, aber doch nicht vollständig zersetzt. Das hierbei erhaltene, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Alanin lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen :

0,2266 Grm. gaben 0,3339 Kohlensäure und 0,1637 Wasser.

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff	40,19	40,45	3 C
Wasserstoff	8,03	7,87	7 H
Stickstoff	—	15,73	N
Sauerstoff	—	35,95	2 O
		100,00.	

Kocht man Lactylharnstoff nur eine halbe Stunde mit Barythydrat, fällt dann den Baryt durch Kohlensäure und dampft die Lösung ein, so bleibt ein syrupartiger Rückstand, der im Wasser leicht löslich ist und dessen Lösung auf Zusatz von Alkohol gefällt wird. Der Niederschlag ist eine klebrige, ganz unkrystallinische Masse, die mit starkem Alkohol angerieben in ein weifses Pulver übergeht, welches mit Alkohol gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden und dann an der Luft liegen kann, ohne von Neuem zusammenzukleben. Es ist der lacturaminsaure Baryt.

Bei 105 bis 110° C. getrocknet erleidet dieses Salz einen merklichen Gewichtsverlust, der aber zu gering ist, um ihn auf entweichendes chemisch gebundenes Wasser schieben zu können. Wird aber das so getrocknete Salz auf 140° erhitzt, so nimmt sein Gewicht sehr langsam nochmals ab.

0,3238 Grm. des bei 110° nicht mehr Gewichtsverlust erleidenden Salzes verloren 0,0148 Wasser und hinterliefsen geglüht nach Behandlung des schwach alkalisch reagirenden Rückstandes mit kohlensaurem Ammoniak 0,1529 kohlensauren Baryt. Das Salz enthält also 32,80 pC. Baryum und 4,57 pC. Wasser. Die ein Molecul Wasser bindende lactyluraminsaure Baryterde mufs enthalten 32,85 pC. Baryum und 4,32 pC. Wasser.

Wird der lacturaminsaure Baryt durch die äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure heifs zersetzt, so krystalli-

sirt beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit selbst bei starker Verdünnung der Lösung Lacturaminsäure in kleinen Krystallen heraus, die als rhombische Prismen mit gerader Endfläche erscheinen. Die Säure ist, wie Urech sie beschreibt, in kaltem Wasser nicht gerade leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. In heifsem Alkohol ist sie etwas löslicher als in kaltem. Beim Erkalten solcher gesättigten Lösung scheidet sie sich in Form rechtwinkliger Täfelchen aus. Ihren Schmelzpunkt fand ich, wie Urech, bei 155° C.

Mit Kupferoxyd bildet sie ein in Wasser leicht lösliches, amorphes, smaragdgrünes, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Salz. Das Bleisalz ist ebenfalls in Wasser löslich, und diese Lösung hinterläfst es beim Verdunsten als farblose krystallinische Kruste oder als Kugeln, welche aus mikroscopischen concentrisch gruppirten prismatischen Krystallen bestehen, deren aus den Kugeln hervorragende Enden durchsichtig sind. Das Silbersalz ist in Wasser nicht ganz leicht löslich und setzt sich langsam und allmälig aus einer Mischung von concentrirten Lösungen von einem neutralen lacturaminsauren Salz und von salpetersaurem Silber ab. Die Krystalle, welche sich bei meinem Versuch bildeten, entsprachen vollkommen der von Urech gegebenen Beschreibung, nur habe ich auch viele einzelne nadelförmige Krystalle beobachtet.

Hiernach ist nicht daran zu zweifeln, dafs die grofsen Krystalle, aus denen durch Einwirkung von Barythydrat zunächst Lacturaminsäure, später Alanin entsteht, Lactylharnstoff sind. Aber ich glaube eben so wenig zweifeln zu dürfen, dafs sie identisch sind mit der von Urech unter diesem Namen beschriebenen Substanz, obgleich dieser von der Fähigkeit derselben, mit Wasser so schön zu krystallisiren, nichts angiebt und ihr einen Schmelzpunkt von 125° C. zuschreibt. Erstere Eigenschaft mag Urech nicht erkannt haben, weil er die Lösung seines Lactylharnstoffs nicht der Verdunstung in

trockner Luft überlassen hat; in Betreff letzterer liegt entweder ein Druckfehler vor, oder Urech hat die nicht gehörig entwässerte Substanz der Schmelzpunktbestimmung unterworfen. Ein Versuch hat mich überzeugt, dafs dann allerdings die Schmelzung bei niedrigerer Temperatur eintritt.

Schliefslich sei mir gestattet, meine Beobachtungen über das Verhalten des Lactylharnstoffs zu Silberoxyd und zu salpetersaurem Silber anzuführen.

Wie der Acetonylharnstoff verbindet sich der Lactylharnstoff bei Gegenwart von Wasser mit Silberoxyd zu einer fast ganz unlöslichen Verbindung, die in Ammoniak löslich ist und aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure als ein weifses Pulver gefällt werden kann. Bei 100° C. verliert diese Verbindung nicht an Gewicht und ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C^4H^5AgN^2O^2$ ausgedrückt, denn sie enthält 48,90 pC. Silber; 0,1914 Grm. hinterliefsen geglüht 0,0936 Silber, während die Rechnung nach dieser Formel 48,87 pC. verlangt.

Mit salpetersaurem Silber scheint der Lactylharnstoff sich nicht zu verbinden. Denn wenn man äquivalente Mengen dieser beiden Körper in Wasser löst und die Lösung verdunsten läfst, so bleibt ein weifser krystallinischer Rückstand, der theils aus nadelförmigen, theils aus blätterigen Krystallen besteht, und reibt man denselben mit wenig Wasser zusammen, so dafs ein Theil davon sich löst, so enthält der ungelöst gebliebene abgeprefste Theil, bei 100 bis 110° getrocknet, nur wenige Procente Silber. Ich fand 6,8, während eine Verbindung äquivalenter Mengen Lactylharnstoff und salpetersauren Silbers 38,03 Procent Silber enthalten müfste.

Halle, den 6. Juli 1873.

Ueber die Constitution natürlicher Silicate;

von *Dr. K. Haushofer.*

Eingelaufen den 6. Juli 1873.

Die Zurückhaltung, welche bisher die Mehrzahl sowohl der Chemiker als auch der Mineralogen in der Anwendung der modernen chemischen Theorieen auf die natürlichen Silicate an den Tag legten, hat ihre guten Gründe, die der Hauptsache nach im Gegenstande selbst zu suchen sind. Die Unzugänglichkeit der Mineralien für das Experiment, die Unmöglichkeit einer Dampfdichtebestimmung, das mangelhafte analytische Material und andere sachliche Hindernisse beschränkten das Gebiet der Speculation so sehr, dafs selbst Autoritäten wie Kolbe*), Blomstrand**) u. A. offen, andere stillschweigend vorläufig Verzicht leisteten. Dafs dem gegenüber die Mineralogen von Fach sich wenig berufen fühlten, den verlorenen Faden aufzunehmen, ist begreiflich, obwohl das Bedürfnifs nach einer Durchbildung der neueren Anschauungen auch auf dem Gebiete der Mineralchemie nicht mehr abgewiesen werden kann.

Ebensowenig ist aber zu verkennen, dafs eine Lösung der Frage vom ausschliefslich chemischen Standpunkte nicht zu erwarten ist. Der Chemiker, der seine glänzenden Erfolge auf dem Gebiete der organischen Chemie zuallererst dem synthetischen Experimente verdankt, befindet sich den natürlichen Silicaten gegenüber, bei welchen jene Handhabe versagt, in einer höchst ungünstigen Lage.

---

*) Kolbe, Journal f. prakt. Chemie. Neue Folge I. 1870. S. 3 ff.

**) Blomstrand, Chemie d. Jetztzeit S. 63.

Doch mangelt es nicht an experimentellen Grundlagen oder einem Aequivalent dafür, welche über den inneren Bau der Silicate einigen Aufschlufs gewähren. Sie liegen allerdings dem Mineralogen — wie überhaupt die ganze Frage — viel näher als dem Chemiker. Es sind die *geochemischen* Beziehungen der Silicate, ihre Bildungs-, Umwandlungs- und Zerstörungsprocesse, die Pseudomorphosen vor allem. Tschermak*) gebührt das Verdienst, in mafsgebender Weise darauf aufmerksam gemacht und gezeigt zu haben, wie weit man sich an diesem freilich schwachen und häufig unsicheren Leitfaden der Lösung des Problems nähern kann.

Der Verfasser der vorliegenden Abhandlung hat sich die Aufgabe gestellt, Constitutions-Formeln für eine bekannte Gruppe von Silicaten zu entwerfen und damit ein Gebiet betreten, auf welchem sich bis jetzt kaum ein Material für die Discussion gesammelt hat. Man darf bei der Beurtheilung dieses Versuches nicht vergessen, dafs solche und ähnliche Conjecturen nur den Werth haben, welchen ihnen das Streben nach der gröfsten Wahrscheinlichkeit verleihen kann.

Die zur Zeit am meisten verbreitete, durch Wurtz**) eingeführte Silicattheorie geht von der Annahme eines normalen Hydrates SiH_4O_4

$$\begin{matrix} H—O \\ H—O \end{matrix} > Si < \begin{matrix} O—H \\ O—H \end{matrix}$$

aus, von welchem durch Abscheidung von Wasser nach dem Schema

$$m\,(SiH_4O_4) - n\,(H_2O)$$

zahlreiche Partialhydrate („Polysilicia") abgeleitet werden können, welche Wurtz nach den Werthen für m Disilicia, Trisilicia u. s. w. benannte, während die Zunahme von n durch α, β, γ, u. s. w. bezeichnet wird, z. B.

*) Tschermak, mineralog. Mitth. 1871, II. Heft, S. 93 ff.

**) Siehe dessen Leçons u. s. w. S. 180 bis 181.

SiH_4O_4	α-Monosilicia oder Orthosilicia
$SiH_4O_4 - H_2O = SiH_2O_3$	β-Monosilicia
$2(SiH_4O_4) - H_2O = Si_2H_6O_7$	α-Disilicia
$2(SiH_4O_4) - 2(H_2O) = Si_2H_4O_6$	β-Disilicia
$2(SiH_4O_4) - 3(H_2O) = Si_2H_2O_5$	γ-Disilicia u. s. w.

Es ist auf Grund dieser Annahme nicht schwer, für jedes natürliche Silicat das passende Hydrat zu construiren, wenn man für die Werthe von m und n jede beliebige Zahl zu wählen sich vorbehält *). Wir können für den vorliegenden Zweck von dieser Hypothese um so eher absehen, als sie einer thatsächlichen Grundlage zu entbehren scheint.

Man kennt zur Zeit keine andere Verbindung des Siliciums mit Sauerstoff als das Anhydrid SiO_2, welches als Quarz, Tridymit und Opal wahrscheinlich mit drei verschiedenen Molecularwerthen auftritt. Feste Hydrate sind nicht mit Sicherheit nachgewiesen; der Wassergehalt der künstlich dargestellten und natürlichen amorphen Kieselsäure schwankt innerhalb so weiter Grenzen und beginnt bei so niedrigen Temperaturen zu entweichen, dafs man ihn für mechanisch anhaftend halten mufs.

Die zweckmäfsigste Grundlage für eine Theorie der natürlichen Silicate scheint somit in diesen selbst geboten. Wenn man die in den zahlreichsten Silicaten auftretende, den Carbonaten entsprechende Verbindung $Si\overset{II}{R}O_3$ *(Enstatit)*:

$$O{=}Si{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}\overset{II}{R}$$

als normales Silicat ansieht, gelangt man auf die basischeren Formen $Si\overset{II}{R}_2O_4$ *(Olivin)*:

$$\overset{II}{R}{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}Si{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}\overset{II}{R}$$

und $Si\overset{II}{R}_3O_5$ *(Chondrodit)* **):

---

*) S. u. A. D'Achiardi, Mineralogia della Toscana.

**) Partiell.

$$\overset{II}{R}{=}(O)_2{=}Si{<}\begin{matrix}O-\overset{II}{R}\\ O-\overset{II}{R}\end{matrix}{>}O$$

durch Zugabe von $\overset{II}{R}O$ resp. $2\,\overset{II}{R}O$ und auf das sauerste Silicat $Si_2\overset{II}{R}O_5$ *(Petalit)* durch Zugabe von SiO_2 :

$$\begin{matrix}O{=}Si-O\\ |\\ O\\ |\\ O{=}Si-O\end{matrix}{>}\overset{II}{R}.$$

Allein diese einfachen Silicate scheinen die Fähigkeit und Neigung zu besitzen, nicht blos untereinander, sondern auch als Multipla mit einzelnen Atomgruppen der Form SiO_2, $\overset{I}{R}_2O$, $\overset{II}{R}O$ und $(\overset{VI}{R_2})O_3$ in Verbindung zu treten. So sind z. B. die Steatite als Verbindungen von 2, 3 oder 5 Atomgruppen der Enstatitform $SiMgO_3$ mit einem wasserhaltigen Enstatit und SiO_2, die Chondrodite und Humite als Verbindungen der Gruppen $Si\overset{II}{R}_2O_4$ und $Si\overset{II}{R}_3O_5$ nach den resp. Mengen :

1 : 1
2 : 1
1 : 3
2 : 7
1 : 2

der Cordierit als eine Combination von 4 Complexen von der Olivinform mit SiO_2 zu deuten u. s. w. Der Orthoklas und Albit, welche Rammelsberg *) nach dem Sauerstoffverhältnifs der Säure zur Basis als Trisilicate bezeichnet und in der allgemeinen Formel $Si_3\overset{I}{R}_4O_8$ darstellt, lösen sich in eine Combination der Silicatgruppe $2\,(Si\overset{II}{R}_2O_3)$ mit SiO_2 auf.

Diese Anschauung von dem Zusammenhang der Sättigungsstufen ist nicht lediglich Theorem, sondern stützt sich auf zahl-

*) Grundrifs der Chemie. 3. Aufl. 1873. S. 402.

reiche unbestrittene Thatsachen. Der Uebergang des Silicates $2(Si\overset{I}{R}_2O_3)$ in $Si_3\overset{I}{R}_4O_8$ durch Aufnahme von SiO_2 ist in der Pseudomorphose von Orthoklas $Si_6Al_2K_2O_{16}$ nach Leucit $Si_4Al_2K_2O_{12}$ zweifellos gegeben, denn

$$\begin{array}{l} \text{Leucit} = 2\,(Si_2[AlK]O_6) \\ \underline{+\ 2\,SiO_2\qquad\qquad} \\ = Si_6Al_2K_2O_{16} = \text{Orthoklas.} \end{array}$$

Die verallgemeinerte Gleichung:

$$Si_3\overset{I}{R}_4O_8 - SiO_2 = 2\,(Si\overset{I}{R}_2O_3)$$

soll nicht blos den Uebergang aus einer Sättigungsstufe in die andere, sondern auch den thatsächlichen Vorgang der Glimmer- und Quarzbildung aus Orthoklas darstellen.

Das Studium der Pseudomorphosen liefert trotz der Dürftigkeit des analytischen Materials zahlreiche ähnliche Belege, welche an Deutlichkeit der Sprache nichts zu wünschen übrig lassen.

Jene fundamentalen Atomgruppen können, wie die gegebenen Formeln zeigen, als abgeschlossene, in sich gesättigte Verbindungen gedacht werden. Da man aber bei der Aufstellung von Constitutionsformeln von dem Grundsatze ausgeht, dafs alle Bestandtheile sich in ununterbrochenem Zusammenhange befinden müssen, ist man in complicirteren Verbindungen gezwungen, sowohl die Kieselsäuregruppen als die der Silicate als offene Verbindungen, Radicale, aufzufassen, welche mit den benachbarten Atomen und Atomgruppen durch eine oder mehrere Affinitäten zusammenhängen.

Demzufolge kann das Anhydrid der Kieselsäure, welches als abgeschlossene freie Kieselsäure durch das Schema

$$O{=}Si{=}O$$

dargestellt wird, in offener Form, wobei wir die ungesättigten Affinitäten mit einem * bezeichnen, vierwerthig als

$$\begin{array}{l} *- \\ *- \end{array} Si \begin{array}{l} -O-* \\ -O-* \end{array}$$

mit je zwei ungesättigten Silicium- und Sauerstoffaffinitäten oder als

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ *-Si-O-* \end{array}$$

zweiwerthig mit je einer ungesättigten Sauerstoff- und Siliciumaffinität gegeben werden. Es ist damit angedeutet, dafs die Festigkeit, mit welcher das Silicium in einer Verbindung haftet, eine verschiedene sein kann. Zugleich drückt das Schema unabsichtlich eine gewisse Polarität, einen Gegensatz aus, der im Charakter der ungesättigten Affinitäten liegt und etwa durch die Bezeichnung

$$\begin{array}{c} (+)- \\ (+)- \end{array} Si \begin{array}{c} -O-(-) \\ -O-(-) \end{array}$$

sichtlich gemacht werden könnte.

Das Silicat $Si\overset{I}{R}_4O_4$ läfst sich nur als geschlossene Verbindung construiren, z. B.

$$\begin{array}{c} K-O- \\ K-O- \end{array} Si \begin{array}{c} -O-K \\ -O-K \end{array}$$

die entsprechenden Silicate zwei- und mehrwerthiger Metalle aber auch als offene, z. B. $SiMg_2O_4$ (Olivin) geschlossen :

$$Si\left\{\begin{array}{l} \begin{array}{c} -O- \\ -O- \end{array} Mg \\ \begin{array}{c} -O- \\ -O- \end{array} Mg \end{array}\right.$$

als Radical :

$$\begin{array}{c} *- \\ *- \end{array} Si \begin{array}{c} -O-Mg-O-* \\ -O-Mg-O-* \end{array}$$

Das Silicat $SiMgO_3$ (Enstatit) kann durch das Schema

$$O = Si \begin{array}{c} -O- \\ -O- \end{array} Mg$$

als geschlossene, durch den Ausdruck

$$\begin{array}{c} Mg \\ |\;\;| \\ OO \\ |\;\;| \\ *-Si-O-* \end{array}$$

als offene Verbindung dargestellt werden u. s. w. Bei Anwendung dieser Darstellungsmodus auf zusammengesetzte Silicate gelangt man häufig zu Constitutionsformeln, welche an einem Ende eine oder mehrere ungesättigte Metall- oder Siliciumaffinitäten, am anderen gleichviel freie Sauerstoffaffinitäten besitzen und sich demnach ringförmig abschliefsen, wie z. B. das Silicat $Si_2Ca_2Mg_2O_8$ (Batrachit):

```
*—  —O—Mg—O—  —O—Ca—O—*
  Si          Si
*—  —O—Mg—O—  —O—Ca—O—*
```

Man wird ferner durch zahlreiche Umstände, besonders durch die Existenz des Silicates $Si_2\overset{II}{R}O_5$, auf die auch in der Polysilicattheorie liegende Annahme hingewiesen: *dafs mehrere Atome Silicium unter sich durch Sauerstoff verbunden werden können,* wie z. B. im Steatit $Si_4Mg_3H_2O_{12}$:

```
*—Si—O—Si—O—Si—O—Si—O—*
  | |    | |    | |    | |
  OO     OO     OO     OO
  | |    | |    | |    | |
  Mg     Mg     Mg     HH.
```

In vielen Fällen können die Formeln auf mehrfache Weise dargestellt werden; so z. B. die oben angegebene, des Batrachit auch als:

```
      O        O
     / \      / \
   Mg  Mg   Ca  Ca
   |   |    |   |
   O   O    O   O
   |   |    |   |
*—Si————O———Si———O* ,
```

wozu der Vergleich mit dem künstlich dargestellten Oxychlorid Mg_2OCl_2

```
   O
  / \
Mg   Mg
|    |
Cl   Cl
```

berechtigt; oder auch als

```
  Mg              Ca
  | |             | |
  OO              OO
  | |             | |
*—Si—O—Mg—O—Si—O—Ca—O—*   u. dgl. m.
```

Es ist sicher nicht gleichgültig, welche Anordnung man den Atomen in der Formel giebt, sondern es müssen die genetischen Momente, gewisse chemische Wahrscheinlichkeiten, Rücksichten auf den verschiedenen Werth einzelner Theile, vielleicht auch auf die Symmetrie, Einfachheit und Festigkeit des graphischen Ausdruckes zu Rathe gezogen werden.

Meistens aber wird die Frage vereinfacht durch das Auftreten von combinirten, in anderen Silicaten schon angedeuteten Radicalen, wie sich vielleicht am Besten aus der folgenden, an die Constitution der Granatfamilie geknüpften Betrachtung ergeben mag.

Die generelle Bezeichnung *Granat* erstreckt sich zunächst über eine Reihe von isomorphen Species, welche der verallgemeinerten Elementarformel:

$$Si_3\overset{VI}{(R_2)}\,\overset{II}{R}_3O_{12},$$

somit dem Silicate $Si\overset{II}{R}_2O_4$ (Olivin) entsprechen, wobei $\overset{VI}{(R_2)} =$ Al_2, Fe_2, Cr_2, vielleicht auch Mn_2; $\overset{II}{R} =$ Fe *), Ca, Mg, Mn und Cr.

---

*) Einige Chemiker betrachten das Eisenoxydul als

$$Fe{=}O,$$

das Eisenoxyd als

```
  /Fe=O
O<  |
  \Fe=O,
```

d. h. das Eisenatom ist im Oxydul zweiwerthig, im Oxyd vierwerthig, in letzterem aber als Doppelatom durch je eine Affinität verbunden. Nach anderer Anschauung (Erlenmeyer, organische Chemie S. 149 und 210) ist das Eisenatom überhaupt blos vierwerthig und im Oxydul als durch je *zwei* Affinitäten,

```
Fe=O
||
Fe=O
```

im Oxyd als durch je eine Affinität (wie oben) verbundenes Doppelatom anzusehen. Dieser Ansicht gemäfs sind alle Formeln, welche

Den geologischen Wandlungen der Granate, aus welchen sich eine ungleiche Stabilität einzelner Theile der Verbindung ergiebt, wird man am zweckmäfsigsten durch das Schema (halb):

```
                              *
                              |
               /O—R—O—Si—O—R\
 R—O—Si<            —O—                >O
   —O—      \O—R—O—Si—O—R/
                 |  —O—
                              |
                              O
                              *
```

gerecht, welches man als das Granatradical bezeichnen kann. Für einen speciellen Fall, z. B. für den Almandin wird dasselbe (vollständig):

```
                               *
                               |
                 /O—Al—O—Si—O—Fe\
 Fe—O—Si<          |—O—         ||    >O
 || —O—     \O—Al—O—Si—O—Fe/
 ||                  —O—
 ||                            |
 ||                            O
 ||                            |
 ||              /O—Al—O—Si—O—Fe\
 Fe—O—Si<          |—O—         ||    >O
    —O—     \O—Al—O—Si—O—Fe/
                     —O—
                               |
                               O
                               *
```

In analoger Weise sind alle isomorphen Granate zu construiren.

Die Bedeutung der einzelnen Theile und der Stellung derselben in der Formel ergiebt sich zunächst aus den Pseudomorphosen von Epidot *) nach Granat.

Eisenoxydul als FeO enthalten, zu verdoppeln. Für das Verständnifs genügt in vielen Fällen die Angabe der Hälfte eines Eisenoxydul enthaltenden Schema's. Die allgemeine Formel aller isomorphen Granate wird aber:

$$Si_6(\overset{VI}{R_2})_3 \overset{II}{R}_6 O_{24}.$$

*) Volger, „Epidot und Granat" u. s. w., Zürich 1855. Blum, Pseudomorph., II. Nachtr. S. 14 ff.

Die *Epidote* bestehen nach den neuesten Untersuchungen von E. Ludwig *) aus zwei isomorphen Verbindungen $Si_6Al_6Ca_4H_2O_{26}$ (Aluminiumepidot) und $Si_6Fe_6Ca_4H_2O_{26}$ (Eisenepidot), welche sich zu einander verhalten wie Grofsular $Si_6Al_4Ca_6O_{24}$ zu Allochroit $Si_6Fe_4Ca_6O_{24}$.

Der einfacheren Darstellung halber wählen wir zur Erläuterung des Zusammenhanges den Grofsular und einen reinen Aluminiumepidot. Aus drei halben Grofsularmoleculen = 3 $(Si_2Al_2Ca_3O_{12})$ wird durch Austritt von 3 $(SiCaO_3)$ und 2 CaO und Eintritt von H_2O *ein* Molecul Epidot $Si_6Al_6Ca_4H_2O_{26}$, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist, in welchem die austretenden Theile in Klammern gestellt, die eintretenden durch stärkere Buchstaben bezeichnet sind :

```
                                     *
                                     |
 (     —O—       )O—Al—O—Si—O—[Ca—O]—H
 (Ca       Si<   )    | —O—         /
 (     —O—    O  )  —Al—O—Si—O—Ca ........
                          —O—  |           |
                               O           |
                               |           |
 (     —O—       )O—Al—O—Si—O—Ca           |
 (Ca       Si<   )    | —O—        >O      }O
 (     —O—    O  )  —Al—O—Si—O—Ca          |
                          —O—  |           |
                               O           |
                               |           |
 (     —O—       )O—Al—O—Si—O—Ca .........
 (Ca       Si<   )    | —O—        \
 (     —O—    O  )  —Al—O—Si—O—[Ca—O]—H
                          —O—  |
                               O
                               *
```

Für einen wasserfreien Epidot $Si_6Al_6Ca_4O_{25}$ wäre das Schema

---

*) Tschermak, mineralog. Mitth., 1872, III. Heft.

```
                *
                |
   Al—O—Si—O
  /  —O—        \
O<  |            >Ca
  \  —O—        /
   Al—O—Si—O
                |
                O
                |
   Al—O—Si—O—Ca
  /  —O—          \
O<  |              >O
  \  —O—          /
   Al—O—Si—O—Ca
                |
                O
                |
   Al—O—Si—O
  /  —O—        \
O<  |            >Ca
  \  —O—        /
   Al—O—Si—O
                |
                O
                *
```

abzuleiten, in welchem die beiden äufseren Glieder die Anorthitsubstanz repräsentiren, während die mittlere Atomgruppe ein dem Epidot eigenthümliches, im Euklas und manchen Turmalinen angedeutetes Radical darstellt.

Durch Entziehung eines weiteren CaO (aus dem mittleren Paare) kann aus Epidot *Skapolit* $Si_6Al_6Ca_3O_{24}$ werden (Blum, Pseudom. I. Nachtr. S. 62), dessen Schema somit aus drei Gruppen der ersteren Art zusammengesetzt ist. Aber auch der umgekehrte Vorgang, die Pseudomorphose von Epidot nach Skapolit durch Aufnahme von CaO ist beobachtet.

Die Beziehungen zwischen Granat und *Idokras* $Si_{15}Al_8Ca_{18}O_{16}$ sind minder klar. Es werden wohl Pseudomorphosen von Skapolit und Granat nach Idokras angegeben (Blum a. a. O., II. Nachtr. S. 46), allein ohne genügende Sicherheit. Der nachstehende Entwurf einer Constitutionsformel schliefst sich vollkommen an die Granatformel an, wenn man die Atomgruppe $Si_2Ca_3O_7$

```
                 *
                 |
*—O—Ca—O—Si—O—*
       /O—
    Ca<
       \O—
   *—Ca—O—Si—*
                 |
                 O
                 *
```

als isomorph mit der Atomgruppe $Si_2Al_2O_7$

```
                    *
                    |
*—O—Al=—O—=Si—O—*
        —O—
      |
  *—Al=—O—=Si—*
        —O—  |
             O
             *
```

gelten läfst, wofür allerdings die Analogie mit Beryll *) zu sprechen scheint, in welchem die isomorphen Radicale $Si_3Al_2O_9$

```
                          *
                          |
         O—Al=—O—=Si
        /      —O—    \
O=Si<                  O
        \      —O—    /
         O—Al=—O—=Si
               —O—    |
                      O
                      *
```

und $Si_3\overset{II}{R}_3O_9$

```
                            *
                            |
         O—R—O—Si
        /         —O—  \
O=Si<        R<          O
        \         —O—  /
         O—R—O—Si
                    |
                    O
                    *
```

mit $\overset{II}{R}$ = Ba, Mg, Ca und (Cs_2) zu suchen sind. Auch im Helvin (s. u.) ist das gleiche Radical angedeutet.

Demnach wäre der Idokras

*) Vgl. Bechi, Boll. del Comit. geol. ital. Nr. 3. 1870.

```
                          *
                          |
       O—Al—O—Si—O—Ca
   —O—  /    |  —O—            \
Ca      Si   |                  O
   —O—  \    |  —O—            /
       O—Al—O—Si—O—Ca
              —O—  |
                   O
                   |
       O—Al—O—Si—O—Ca
   —O—  /    |  —O—            \
Ca      Si   |                  O
   —O—  \    |  —O—            /
       O—Al—O—Si—O—Ca
              —O—  |
                   O
                   |
       O—Al—O—Si—O—Ca
   —O—  /    |  —O—            \
Ca      Si   |                  O
   —O—  \    |  —O—            /
       O—Al—O—Si—O—Ca
              —O—  |
                   O
                   |
       O—Al—O—Si—O—Ca
   —O—  /    |  —O—            \
Ca      Si   |                  O
   —O—  \    |  —O—            /
       O—Al—O—Si—O—Ca
              —O—  |
                   O
                   |
       O—Ca—O—Si—O—Ca
   —O—  /   Ca  —O—            \
Ca      Si      —O—             O
   —O—  \       —O—            /
       O—Ca—O—Si—O—Ca
                   |
                   O
                   *
```

d. i. vier Atomgruppen der Granatform mit der isomorphen Atomgruppe $Si_3Ca_6O_{12}$. Das Auftreten von Fe_2O_3, Fe_2O_2 und MgO im Idokras ist aus der Isomorphie der verschiedenen Granatradicale erklärbar.

Epidot und Skapolit vermitteln den Zusammenhang zwischen der Gruppe des Granats und der des Feldspaths. Pseudomorphosen von Feldspathen, besonders von plagioklastischen nach Skapolit sind nicht selten, solche von Epidot nach Feldspathen häufig. Drei Anorthitradicale d. i. drei Atomgruppen der Form $Si_2Al_2CaO_8$

```
              *
              |
    Al—O—Si—O
   / | —O—       \
  O  |            Ca
   \ | —O—       /
    Al—O—Si—O
       —O—  |
            O
            *
```

= $Si_6Al_6Ca_3O_{24}$ geben durch Aufnahme von CaO_2H_2 Aluminiumepidot. Drei einfache Orthoklascomplexe = 3 ($Si_6Al_2K_2O_{16}$) werden durch Ausscheidung von 12 SiO_2, Austausch von 3 K_2O gegen 3 CaO und Eintritt von CaO_2H_2 zu Epidot. Analog stellt sich der Vorgang bei Albit und den combinirten Plagioklassen.

Auch der *Zoisit* $Si_9Al_8Ca_6O_{36}$ und der isomere *Meionit*, der mit dem Grossular isomere *Sarkolit*, der *Melilit* und *Mizzonit* gehören zu derselben Reihe und lassen sich auf die Radicale des Granats und Epidots beziehen.

Eine andere von der vorigen geologisch vielleicht dem Alter und der Tiefe nach verschiedene Reihe von Derivaten der Granatgruppe ist in der Pseudomorphose von *Chlorit* 2 ($Si_3Al_2Mg_2Fe_3H_6O_{14}$) nach Almandin angezeigt. Diese Umwandlung kann in folgender Weise dargestellt werden, wobei wir die oben angewendete Symbolisirung beibehalten :

```
                                                          *
                                                          |
     H-  (      -O-     /  )-O-Al-O-H  H-O-Mg-O-Si-O-Fe
   H-O-  ( Fe   -O-  Si    (      |-------O-------   ||   >O
         (  ||          \O )-  Al-O-H  H-O-Mg-O-Si-O-Fe
            ||                                   |
            ||                                   O
            ||                                   |
     H-  (  ||  -O-     /  )-O-Al-O-H  H-O-Mg-O-Si-O-Fe
   H-O-  ( Fe   -O-  Si    (      |-------O-------   ||   >O
         (              \O )-  Al-O-H  H-O-Mg-O-Si-O-Fe
```

d. h. 1 Mol. Almandin wird durch Austritt von 2 ($SiFeO_3$) und Eintritt von 4 (MgH_2O_2) und 2 H_2O zu Chlorit. Diese Pseudomorphose, welche auch am Idokras beobachtet ist, scheint nur eine Etappe in der *Serpentinisirung* des Granats durch Magnesialösungen zu sein. (Zirkel, Petrogr. I. 330). Der Uebergang des Chlorits in Serpentin $Si_4Mg_6H_8O_{18}$ ist durch die Ausscheidung von 2 ($Al_2H_2O_4$), 2 (Fe_2O_2) und den Eintritt von 2 MgO bedingt. Der Vorgang führt auf das Schema des Serpentins :

```
             *
H—O—Mg—O—|
     H—O—Si
          |
          O
          |
H—O—Mg—O—|
H—O—Mg—O—Si
          |
          O
          |
H—O—Mg—O—|
H—O—Mg—O—Si
          |
          O
          |
     H—O—|
H—O—Mg—O—Si
          |
          O
          *
```

welches in gleicher Weise aus Olivin $Si_4Mg_8O_{16}$ durch Ablösung von 2 MgO und Zutritt von $4(H_2O)$ erhalten werden kann.

Der *Helvin* $Si_3\overset{II}{Be}_3\overset{II}{Mn}_4O_{12}S$ scheint den ächten Granaten sehr nahe zu stehen und kann demnach durch das Schema

```
                                  *
                                  |
                      O—Be—O—Si—O—Mn
S—Mn—O—         /            O—               \
        Si                Be<                  O
 —Mn—O—         \            O—               /
                      O—Be—O—Si—O—Mn
                                  |
                                  O
                                  *
```

gegeben werden, dessen Analogie mit dem des Granats durch die oben (siehe Idokras) angedeutete Isomorphie der Atomgruppe $Si_3Be_3O_7$ mit dem Radical $Si_3Al_2O_7$ hergestellt wird.

Auch der *Allanit* (und Orthit), welcher mit dem Epidot isomorph zu sein scheint, ist der Granatgruppe anzureihen. Seine Elementarformel $Si_3Al_2(Ca, Ce, La, \overset{II}{Fe})_3$ entspricht wenigstens der des Granats; allein die Sicherheit derselben ist nicht grofs genug, um neue gründlichere Analysen des Minerals entbehrlich zu machen.

In Anwendung der Anfangs entwickelten Principien hat es der Verfasser versucht, für die meisten bekannteren Silicate Formeln zu entwerfen, welche, in der Mehrzahl der Fälle

auf natürliche Vorgänge gegründet, einen Zusammenhang gewisser Silicatfamilien andeuten, welcher ohne diese Grundlage nicht zur Geltung kommt. Die Resultate der Untersuchungen werden als ein freilich nur skizzenhafter Beitrag zu einer Chemie der Erdrinde im Laufe dieses Jahres im Drucke erscheinen.

Ueber die Polyolene und die Umwandlung von Aethylen in Aethylalkohol;

von *W. Goriainow* und *A. Butlerow.*

Von den durch polymere Condensation entstehenden Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe, den Polyolenen nach Schneider, ist bis jetzt nur das Diamylen in Hinsicht auf seine chemische Structur untersucht worden. Schneider hält es für wahrscheinlich, dafs im Diamylen vier Atome Kohlenstoff zu einer geschlossenen Kette untereinander verbunden sind. Man könnte diese eigenthümliche Combination als „Tetrolgruppirung" bezeichnen. Gegen diese Hypothese läfst sich geltend machen, dafs man noch keine genügend untersuchten Verbindungen kennt, in welchen diese Tetrolgruppirung mit Nothwendigkeit angenommen werden müfste. Den allgemein geläufigen theoretischen Ansichten würde es jedenfalls mehr entsprechen, wenn man im Diamylen doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen annimmt. Diefs setzt aber voraus, dafs bei der Polymerisirung des Amylens ein Platzwechsel der Wasserstoffatome stattfinde, d. h. dafs einzelne Wasserstoffatome sich loslösen von den Kohlenstoffatomen, mit denen sie vorher verbunden waren, um an andere Atome des gleichen Elementes zu treten. Aber auch für diese Annahme fehlen sichergestellte Analogieen. Der Mechanismus bei der polymeren Condensation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} ist, wie man sieht,

noch keineswegs aufgeklärt, und doch bieten gerade diese condensirten Kohlenwasserstoffe ein ganz besonderes Interesse, da sie, wie es scheint, in einer gewissen Beziehung stehen zu den Terpenen und vielleicht auch zu den Producten, welche durch Wasserstoffaddition aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehen. Aufklärung über diese Fragen kann man nur erwarten von der eingehenden und systematischen Untersuchung einer guten Zahl von Polyolenen, namentlich von solchen, die durch polymere Condensation aus isomeren Olenen gebildet werden. Zweckmäfsig beginnt man diese Untersuchungen mit den einfachsten Gliedern der Reihe; wir versuchten daher das Aethylen zu polymerisiren. Wenn unsere Versuche auch das vorgesteckte Ziel nicht erreichten, so lernten wir doch dabei die Bedingungen kennen, unter welchen das ölbildende Gas sich leicht in gewöhnlichen Alkohol umwandeln läfst.

Wenn man in dem continuirlich wirkenden Apparat zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten, den der eine von uns vor einigen Jahren beschrieben hat, Aethylen mit concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt, so wird das Gas bei gewöhnlicher Temperatur nicht absorbirt. Erhitzt man aber den Apparat mittelst Wasserdampf auf 100°, so tritt eine ziemlich rasche und vollständige Absorption ein; diese wird noch rascher, wenn man die Temperatur des Apparates auf 160 bis 175° bringt, was wir durch Terpentinöldampf bewerkstelligten. Das Aethylen wird dann durch concentrirte Schwefelsäure fast eben so rasch absorbirt, wie Isobutylen, wenn man dieses in dem gleichen Apparat mit concentrirter Jodwasserstoffsäure behandelt. Man kann so in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit grofse Mengen von Aethylen zur Absorption bringen. Durch Destillation der sauren Flüssigkeit nach genügendem Wasserzusatz und Behandlung des Destillates mit Potasche erhält man reichliche Mengen von Aethylalkohol,

Ein polymeres Aethylen liefs sich bei allen diesen Versuchen nicht nachweisen. In der Idee, die Condensation des Aethylens möchte vielleicht erst bei noch höherer Temperatur zu bewirken sein, liefsen wir eine Hülle von Eisenblech um unseren Absorptionsapparat machen, die es gestattete ihn bis über 200° zu erhitzen; auch probirten wir es mit rauchender Schwefelsäure von starkem Anhydridgehalt; aber auch so gelang es uns nicht, das Aethylen zu polymerisiren. Es wird zwar energisch absorbirt, aber offenbar tritt Zerstörung der organischen Substanz ein; die aus dem Apparat ausfliefsende Säure wird braun und riecht stark nach schwefliger Säure; Condensationsproducte enthält sie jedoch nicht. Auch Fluorbor brachten wir zur Anwendung, im Hinblick auf Berthelot's schöne Versuche. Eine Mischung dieses Gases mit ölbildendem Gas wurde in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt, nach dem Oeffnen zeigte sich keine Volumveränderung des Aethylens. Diese höchst merkwürdige Stabilität des Aethylens, unter Umständen, unter denen seine höheren Homologen sich in der Regel mit grofser Leichtigkeit polymerisiren, weist von Neuem darauf hin, dafs die Structur des Aethylens eine symmetrische ist und nicht analog der des Propylens, des Isobutylens u. s. f.

Erwägt man, wie sehr die Absorption des ölbildenden Gases durch Schwefelsäure von Temperaturerhöhung begünstigt wird, so kommt man zu dem Gedanken, bei dem bekannten Experiment Berthelot's möchte das heftige und anhaltende Schütteln nicht lediglich durch innige Mischung des Gases mit der Säure, sondern auch durch Erzeugung der zur Absorption nöthigen Wärme gewirkt haben.

Wir wollen nicht unterlassen darauf hinzuweisen, dafs unsere Beobachtung eine grofse Bedeutung für die Praxis bekommen kann, wenn man einmal im Stande sein wird, ölbildendes Gas im Grofsen billig darzustellen.

Mit Propylen und Isobutylen haben wir erst einige vorläufige Versuche angestellt. Propylen wird sowohl durch Schwefelsäure als auch durch Fluorbor condensirt. Läfst man das Gemisch beider Gase in einer Röhre über Quecksilber stehen, so nimmt das Volum allmälig ab, während sich auf der Oberfläche des Quecksilbers eine Flüssigkeitsschicht ansammelt. Nach 3 bis 4 Tagen ist die Absorption beendigt.

Isobutylen condensirt sich bekanntlich in Berührung mit Schwefelsäure aufserordentlich leicht. Wenn man dasselbe mittelst einer Mischung aus 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser in Trimethylcarbinol überführt, so erhält man immer eine gewisse Menge öliger Condensationsproducte. Letztere müssen offenbar, da sie einer sehr gemäfsigten Einwirkung ihre Entstehung verdanken, die niedersten Glieder aus der Reihe der möglichen Condensationsproducte enthalten. Bei der Destillation fing das Oel um 150° an zu sieden; das Thermometer stieg rasch auf 173 bis 176°, und bei dieser Temperatur ging etwas über die Hälfte der ganzen Menge über. Der Rest destillirte zwischen 176 und 215°. Der von 173 bis 176° übergegangene Theil war noch nicht ganz rein. Wir machten damit einige vorläufige Versuche. Wir bestimmten die Dampfdichte nach Hofmann's Methode, die erhaltenen Zahlen nähern sich den für Triisobutylen ($C_{12}H_{24}$) berechneten. Diisobutylen scheint sich hiernach bei Einwirkung von Schwefelsäure gar nicht zu bilden. Diefs wäre eine merkwürdige Verschiedenheit zwischen Isobutylen und gewöhnlichem Amylen. Rauchende Salpetersäure wirkt auf das condensirte Isobutylen sehr energisch ein, unter Bildung eines schweren gelben Oels, welches beim Erhitzen lebhaft brennt; es scheint ein Nitroproduct zu sein.

Wir werden diese Versuche fortsetzen und hoffen zu interessanten Aufschlüssen über die Natur der Polyolene zu gelangen.

St. Petersburg, 12/24. März 1873.

Ueber die Proteïnstoffe;

von *H. Hlasiwetz* und *J. Habermann.*

Eingelaufen den 14. Juli 1873.

Zweite Abhandlung.

Als wir uns mit den Proteïnstoffen zu beschäftigen begannen, waren wir von der, in unserer ersten Abhandlung begründeten Vermuthung ausgegangen, es könnte eine Beziehung zwischen denselben und den Kohlehydraten bestehen und wir glaubten, es würde sich ein Beweis hierfür in den Producten einer vorsichtigen Oxydation finden lassen, nach einer Methode, die wir früher bei den Kohlehydraten selbst mit dem Erfolg angewendet hatten, dafs wir durch sie zu bestimmten, für die Kohlehydrate charakteristischen Säuren gelangt waren.

Die Frage liefs sich indefs auf diese Weise nicht sicher entscheiden; wir erhielten solche Säuren nicht, sondern wieder nur entferntere Umsetzungsproducte (Essigsäure, Oxalsäure), die ebenso gut von anderen Verbindungen, als von den Kohlehydraten abstammen konnten. Aber wir waren durch unsere Arbeit doch zu der Einsicht gekommen, dafs die Zahl der nächsten primären Umsetzungsproducte der Proteïnstoffe eine beschränkte sein müsse, und wenn es nur gelänge diese glatt abzuspalten, so war, dachten wir, für die chemische Charakteristik derselben ein weiterer Anhaltspunkt gefunden.

Man weifs bereits aus früheren Untersuchungen, dafs nicht oxydirende Säuren (Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure) gleichfalls eine zersetzende Wirkung auf Proteïnstoffe äufsern, die möglicher Weise jener analog sein konnte, welche unter denselben Umständen bei den Glucosiden eintritt. Man hatte jedoch unter den Producten dieser Zersetzung noch niemals nach Kohlehydraten gesucht. Diefs und der Umstand, dafs

pflanzliche Proteïnstoffe hierbei auch ein besonderes neues Zersetzungsproduct, die Glutaminsäure, liefern, welches aus den thierischen zu erhalten bisher nicht möglich war, bestimmten uns auch diese Zersetzungsart in dem Sinne genauer zu studiren, dafs wir alle dabei auftretenden Producte kennen lernten und nicht noch weiter unentwirrbare Reste übrig behielten. Es zeigte sich nun bald, dafs die Salzsäure, mit der wir unsere Versuche begannen, und die wir wählten, weil sie sich durch ihre Flüchtigkeit leichter wieder entfernen zu lassen versprach als die Schwefelsäure, neben der blofsen Spaltung auch noch eine tiefer gehende Zersetzung bewirkt, in Folge welcher die saure Lösung der Proteïnstoffe bei anhaltendem Kochen braun, zuletzt fast schwarz und dicklich wird.

Nach zahlreichen weiteren Versuchen fanden wir endlich in dem *Zinnchlorür* das zweckmäfsigste Mittel, der Bildung jener gefärbten secundären Producte vorzubeugen und die Zersetzung glatt und exact auszuführen. Wahrscheinlich wirkt die Salzsäure durch ihren Chlorgehalt doch auch theilweise oxydirend, und diese Wirkung hebt eben das Zinnchlorür auf, denn es zeigt sich, dafs bei einem solchen Zusatz die salzsauren Lösungen der Proteïnstoffe auch nach tagelangem Kochen völlig klar und nur wenig gefärbt bleiben und man erkennt weiter die Betheiligung des Chlorürs an der Reaction daran dafs nach einiger Zeit der Einwirkung Schwefelwasserstoff in der verdünnten Flüssigkeit nicht mehr den braunen Niederschlag des Zinnsulfürs, sondern den gelben des Sulfids erzeugt.

Caseïn.

Schon bei unseren ersten Versuchen hatten wir im Caseïn jene Proteïnmodification erkannt, mit der man am vortheilhaftesten arbeitet, weil sie sich leichter und glatter umsetzt als die übrigen, und es lässt sich das Caseïn auch für die Gewinnung der Producte *dieser* Reaction am meisten empfehlen.

Wir theilen am Schlusse die Erfahrungen mit, welche wir mit den anderen Proteïnstoffen gemacht haben.

Die folgende Vorschrift wird man ganz verläfslich finden, wenn man, was hier unbedingt nöthig ist, mit gröfseren Mengen Substanz arbeitet.

Man bringt in einen geräumigen Kolben $^1/_2$ Kilo reines, völlig fettfreies Caseïn, dazu 1 Liter reiner Salzsäure gewöhnlicher Stärke, und fügt, nachdem das Caseïn von der Salzsäure gleichmäfsig durchdrungen und aufgequollen ist, 1 Liter Wasser und $^3/_4$ vom Gewicht des angewendeten Caseïns (375 Grm.) krystallisirtes Zinnchlorür hinzu, verbindet den Kolben mit einem Rückflufskühler und erhitzt das Ganze, Anfangs unter öfterem Umschwenken bis zum Sieden, worin man es drei Tage lang ununterbrochen erhält.

Die violette Farbe des in der Salzsäure gelösten Caseïns, geht nach dem Zusatze des Zinnchlorürs in eine lichtbräunliche über und diese behält die völlig klare Flüssigkeit während der ganzen Zeit des Siedens. Hierauf verdünnt man mit etwa dem zehnfachen Volumen Wasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat wird nun auf dem Wasserbade eingedampft, bis es die Consistenz eines Syrups besitzt, auf welchem sich ein mattes krystallinisches Häutchen zu bilden beginnt, und an einen kühlen Ort unter einer Glocke zum Krystallisiren hingestellt. War die Concentration gut getroffen, so beginnt meistens schon nach einigen Stunden die Krystallisation und nach etwa zwei Tagen ist das Ganze zu einem salbenartigen Brei feiner, nadelförmiger Krystalle erstarrt, die in Wasser äufserst leicht löslich sind.

Sie von der dicken Mutterlauge zu befreien gelingt nach unseren zahlreichen Erfahrungen nur so, dafs man auf Trichtern, in deren Spitze man ein kleines weitmaschiges Leinwandfilterchen gesteckt hat, das Flüssige mittelst der Bunsen'schen Filtrirpumpe absaugt (wozu etwa 24 Stunden nöthig

sind) und hierauf die noch weiche schmierige Krystallmasse auf feine weifse Thonplatten in dünner Lage aufstreicht. In diese saugt sich der Rest der Mutterlauge ein und die Krystalle (*A*) hinterbleiben als eine etwas verfilzte, fast völlig weifse Kruste.

Die die Mutterlaugen enthaltenden Platten werden in einer Porzellanschale mit Wasser wiederholt ausgekocht und die erhaltene Flüssigkeit zum Verdünnen der abgesaugten dicklichen Lauge benützt.

Es handelt sich nun darum, die noch vorhandene Salzsäure aus diesen verdünnten Laugen zu entfernen.

Diefs geschähe allerdings am besten mit feuchtem Silberoxyd. Allein der Verbrauch an diesem theuren Metalloxyde ist, wenn man mit gröfseren Mengen Caseïn arbeitet, ein so beträchtlicher, dafs wir uns nach einem Surrogat für dasselbe umsehen mufsten.

Nach mancherlei Versuchen blieben wir bei dem Kupferoxydul stehen, welches wir nach der Vorschrift von Mitscherlich (Gmelin's Handbuch 5. Aufl. 3, 379) bereitet hatten und unter Wasser vorräthig hielten.

Wir brachten die, bis auf 50° erwärmte, saure Flüssigkeit in eine Flasche und trugen unter Umschütteln den Kupferoxydulschlamm so lange ein, bis sich ein Ueberschufs desselben durch die röthliche Farbe des beim Schütteln entstehenden Schaumes zu erkennen gab. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist lichtblau gefärbt von gelöstem Kupfer, und noch keineswegs ganz salzsäurefrei. Man filtrirt, wäscht aus, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und dampft das fast farblose Filtrat wieder ein.

Bei angemessener Concentration scheiden sich nun wieder krystallinische Massen aus, die mikroscopisch betrachtet aus Nadeln (*B*) untersetzt mit rundlichen Körnern eines zweiten Körpers (*C*) bestehen (Tyrosin und Leucin). Von diesem

letzteren erhält man beim weiteren Eindampfen der Laugen noch reichliche Mengen. Zuerst erscheinen milchweifse brüchige Häute, und weiterhin erstarrt unter denselben meist das Ganze zu einem krümmeligen weichen Brei.

Von diesem mufs die immer dicklicher werdende Flüssigkeit stets mit der Filtrirpumpe abgesaugt werden.

Zuletzt gelangt man zu syrupösen, honigartigen Mutterlaugen, aus denen wir nicht ohne grofse Mühe die noch vorhandenen Zersetzungsproducte trennen lernten.

In ihnen hat sich der Rest der Salzsäure angesammelt, die durch das Kupferoxydul nicht entfernt werden konnte. Sie enthalten ferner etwas Schwefelsäure, Phosphorsäure und stets *Chlorammonium*.

Man entfernt die Salzsäure nach dem Verdünnen mit siedendem Wasser durch feuchtes Silberoxyd. Dabei entwickelt sich etwas Ammoniak. Das noch heifse Filtrat entsilbert man schnell mit Schwefelwasserstoff und vertreibt aus der vom Schwefelsilber ablaufenden Flüssigkeit den Ueberschufs dieses Gases durch Erhitzen.

Die wieder erkaltete Flüssigkeit lässt dann auf Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen weifsen Niederschlag entstehen, welcher mit der Vorsicht erzeugt werden mufs, keinen Ueberschufs von Bleiessig, in welchem er etwas löslich ist, hinzuzubringen. Man sammelt diesen Niederschlag *(D)*, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und gewinnt die darin enthaltene Säure *(E)* durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff.

Die von dem Bleiniederschlag *(D)* abgelaufene Flüssigkeit wird gleichfalls durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und das Filtrat *(d)* eingedampft.

Nach langem und umsichtigen Suchen, wobei wir besonders auf zuckerartige Kohlehydrate, Kreatin, Sarkosin, Neurin, Glycocoll und Harnstoff Rücksicht nahmen, konnten wir in

denselben doch nur mehr einen Antheil Leucin und einen Rest zweier Säuren auffinden, davon die eine sich, wie weiter unten gezeigt wird, aus *A* darstellen lässt, während die zweite hauptsächlich in dem Bleiniederschlag *D* enthalten ist.

Die durch den Bleiessig hinzugekommene Essigsäure hatte die quantitative Abscheidung des letzteren Bleiniederschlages verhindert, und wir fanden schliefslich folgendes Verfahren als das beste, die noch vorhandenen Substanzen zu gewinnen:

Wir erhitzten die Flüssigkeit *(d)* bis zum Sieden und trugen aufgeschlämmtes Kupferoxydhydrat so lange ein, als sich noch davon auflöste. Die so erhaltene dunkel lasurblaue filtrirte Lösung läfst, je nach ihrer Concentration, beim Auskühlen etwas Leucin-Kupferoxyd fallen (welches abfiltrirt wird) oder sie bleibt klar.

Die klare Flüssigkeit gab nun auf Zusatz von essigsaurem Silber oder basisch-essigsaurem Blei Niederschläge *(F)*, welche den Rest der erwähnten Säuren enthielten, und ein blaues Filtrat *(f)*. (Salpetersaures Silber fällt ebenso, und wenn es nicht auf die Verwendung des Filtrates *(f)* ankommt, welches nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Salpetersäure enthalten mufs, ist es am besten, dieses Salz zur Fällung zu benutzen. Es hat auch Vorzüge vor dem basisch-essigsauren Blei, denn mit ihm bekamen wir manchmal noch eine Fällung, während Bleiessig keine erzeugte. Nur mit Ammoniak versetzte Bleizuckerlösung reagirte noch.

Die Säuren aus der Silber- und aus der Bleifällung sind identisch. Die Silberfällungen dürfen nicht lange gewaschen werden, weil sie im Wasser etwas löslich sind. Sie werden am besten mit der Pumpe filtrirt, dann abgeprefst, und, um die Säuren daraus zu gewinnen, mit kaltem Wasser zum Schlamm zerrieben, und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.)

Die abgelaufene Flüssigkeit (*f*) behandelten wir wieder mit Schwefelwasserstoff und dampften das nur schwach gefärbte Filtrat bis zum dünnen Syrup ein.

Das nunmehr beim Stehen, in krümeligen, weichen, durchscheinenden Massen sich ausscheidende Leucin, welches von den Mutterlaugen mit der Filtrirpumpe und durch Aufstreichen auf Thonplatten, wie früher, befreit wurde, welches sich sehr leicht im Wasser löste und von süfslichem Geschmack war, waren wir Anfangs geneigt für eine ihm homologe Verbindung zu halten, weil es auch nach öfterem Umkrystallisiren aus der mit Kohle entfärbten, schwach sauren Lösung Zahlen gab, die sich einigemale der Formel $C_4H_9NO_2$ näherten.

Es erschien als eine kreideweifse, unter dem Mikroscop aus kugeligen Aggregaten bestehende, leichte Masse, und wir dachten in ihr jenen Körper in reiner Form zu besitzen, über welchen schon andere Beobachter Andeutungen gemacht haben *). Als wir jedoch bei mehreren Bereitungen keine übereinstimmenden Zahlen bekamen, Zahlen, welche bei gleichem Aussehen der Substanz doch mehrmals auch wieder der Leucinformel sehr nahe standen, und die endlich ganz scharf wurden, als wir durch 5 bis 6 maliges Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist reinigten, wodurch die Substanz auch das Aeufsere des Leucins annahm, durften wir überzeugt sein, dafs wir es bis dahin immer nur mit Leucin zu thun hatten, welches durch eine geringe Menge eines zweiten Körpers etwas im Aussehen und der Zusammensetzung verändert war.

Nach der Gewinnung auch dieses Theils des Leucins blieb uns noch eine kleine Menge letzter, dicklicher, leimartig riechender Mutterlaugen, welche von Neuem so behandelt, wie eben erzählt wurde (mit Kupferoxydhydrat und essigsaurem

*) R. Theile, Chem. Centralblatt 1867, S. 812, H. Ritthausen, Journal f. praktische Chemie 103, 285.

oder salpetersaurem Silber oder basisch essigsaurem Blei), nur noch etwas Leucin und die fällbaren Säuren, sonst aber, wie schon erwähnt, kein charakteristisches Zersetzungsproduct mehr lieferte.

Selbstverständlich müssen diese letzten Laugen Essigsäure, Ammoniak und die Aschenbestandtheile des Caseïns enthalten.

Wir beschreiben nun die nach dem vorstehenden Gange der Zersetzung des Caseïns erhaltenen Producte.

A. *(Glutaminsäure).* Die rohe, schon in kaltem Wasser äufserst lösliche Krystallmasse läfst sich aus sehr concentrirter, filtrirter Lösung rein und farblos darstellen.

Man erhält beim Umkrystallisiren theils tafelförmige, theils zu dichten Gruppen vereinigte, spitze Krystalle von stark saurem Geschmack und saurer Reaction.

Sie sind, wie die Analyse bald zeigte, eine bisher noch nicht beschriebene, ziemlich charakteristische Verbindung der von Ritthausen entdeckten Glutaminsäure ($C_5H_9NO_4$) mit Salzsäure.

Die Analyse der reinen, bei 100° C getrockneten Substanz ergab :

	$C_5H_9NO_4 + HCl$	Gefunden
C	32,7	32,7
H	5,4	5,3
Cl	19,4	19,4

Aus dieser Verbindung schieden wir die Glutaminsäure dadurch ab, dafs wir in die verdünnte siedende Lösung derselben feuchtes Silberoxyd bis zum Aufhören der Chlorsilberbildung eintrugen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelten und nach dem Entfernen des Schwefelsilbers wieder etwas eindampften. Bald entstand eine Krystallisation der in

Ritthausen's werthvollen Abhandlungen *) so genau beschriebenen, in Blättchen und charakteristischen Tetraëdern anschiefsenden Säure, die, wenn sie anfänglich noch etwas gefärbt erscheint, sich doch durch Thierkohle leicht und schnell völlig entfärben läfst. Die Analyse gab (bei 100° getrocknet)

	$C_5H_9NO_4$	Gefunden
C	40,8	40,8
H	6,1	6,3.

Die vorhin beschriebene salzsaure Verbindung entsteht aus ihr durch blofses Auflösen in concentrirter warmer Salzsäure; sie schiefst schnell nach dem Erkalten an, wird am besten von der salzsauren Flüssigkeit auf porösen Thonplatten befreit und dann umkrystallisirt. Wir erhielten prächtige Drüsen von Krystallen mit mehreren MM. Durchmesser, die sich leicht krystallographisch bestimmen liefsen.

Die folgenden Angaben verdanken wir der Gefälligkeit des Herrn Prof. Ditscheiner.

Krystallsystem : triklninisch.

Beobachtete Flächen 010 . 100 . 011 . $0\bar{1}1$

(Fig. 8 Tafel I.)

010 : 100 = 92°50′

010 : 011 = 72°40′

010 : $0\bar{1}1$ = 63°25′

100 : 011 = 91°30′ annähernd

100 : $0\bar{1}1$ = 91°30′ annähernd.

Die salzsaure Glutaminsäure ist in kalter concentrirter Salzsäure so schwer löslich, dafs eine gefärbte Rohkrystallisation derselben mit Salzsäure ohne Verlust rein gewaschen werden kann. Beim Umkrystallisiren verfährt man am besten so, dafs man in möglichst wenig Wasser löst, filtrirt und mit einem Ueberschufs von Salzsäure versetzt, wodurch ein Krystallmehl der reinen Verbindung herausfällt, das man auf

*) Journal für pract. Chemie 99, 454; 107, 218.

einem Trichter abtropfen läfst. Den noch feuchten Krystallbrei befreit man auf Thonplatten von noch anhängender Säure.

Diese Schwerlöslichkeit der Verbindung in Salzsäure ist ein für die Abscheidung derselben aus der ursprünglichen von Zinn befreiten und wieder eingedampften Zersetzungslauge des Caseïns sehr günstiger Umstand, dem es zu danken ist, dafs man gleich im Anfang den allergröfsten Theil der ganzen vorhandenen Glutaminsäuremenge erhält und nur sehr wenig davon in den Mutterlaugen zurückbleibt.

Bromwasserstoffsaure Glutaminsäure entsteht wie die vorige Salzsäureverbindung durch Auflösen von Glutaminsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Wir fanden auch, dafs sich die salzsaure Verbindung in die bromwasserstoffsaure durch Erhitzen ihrer Lösung mit einer, der vorhandenen Salzsäure äquivalenten Menge von Brom in verschlossenen Gefäfsen bei 100° umsetzen läfst. Beim Eindampfen krystallisirt sie leichter als die vorige, und bildet umkrystallisirt sehr schöne Krystalldrusen mit sehr regelmäfsig entwickelten Individuen von ansehnlicher Gröfse.

Bei ihrer Messung fand Herr Prof. Ditscheiner:

Krystallform: Prismatisch.

a : b : c = 1 : 0,8847 : 0,4007

Beobachtete Flächen 101 . 110 . 100.

		Beobachtet	Berechnet
	101 : $\bar{1}$01 =	43°40′	*
(Fig. 9 Tafel I.)	101 : 100 =	69°20′	68°10′
	110 : 100 =	48°30′	*
	110 : 1$\bar{1}$0 =	96°50′	97°0′
	110 : $\bar{1}$10 =	—	83°0′
	101 : 110 =	76°8′	75°44′

Die Flächen 100 sind häufig gekrümmt, so dafs die Kante 101 $\bar{1}$01 Axe dieser Krümmung ist.

Die Bestimmung der Bromwasserstoffsäure ergab die Formel $C_5H_9NO_4$. HBr.

	Berechnet	Gefunden
HBr	35,5	35,1

Die Glutaminsäure reducirt auch in verdünntester Lösung die Fehling'sche Kupferflüssigkeit beim Erwärmen so leicht wie Traubenzucker.

Die Gegenwart von Leucin kann jedoch das Auftreten dieser sehr empfindlichen Reaction ganz verhindern.

Die Reaction des Traubenzuckers auf die Kupferlösung wird hingegen durch große Mengen vorhandenen Leucin's nicht beeinträchtigt.

Salpetersaures Silber wird von Glutaminsäure weder für sich noch bei Gegenwart von Ammoniak in der Hitze reducirt. Die Lösung der Glutaminsäure bleibt auch auf Zusatz von salpetersaurem Silber klar. Sättigt man aber die Glutaminsäure zuvor mit Kupferoxydhydrat, so giebt die erhaltene blaue Lösung mit salpetersaurem Silber einen weifsen beim Schütteln flockig werdenden Niederschlag.

B und C *(Leucin und Tyrosin).* Beide Verbindungen sind noch ziemlich gefärbt, und das Rohleucin enthält stets noch wechselnde Mengen von Tyrosin neben Spuren der übrigen Zersetzungsproducte. Eine kleine Menge Tyrosin enthält auch meistens noch das Schwefelkupfer (siehe oben), welches man, wenn das Mikroscop Krystalle darin zeigt, sammelt und mit Wasser auskocht.

Zur Trennung von Tyrosin und Leucin wurde das Rohpräparat mit ziemlich viel Wasser in einem Kolben zum Sieden erhitzt und soviel Ammoniak zugesetzt, dafs sich das Ganze vollständig löste. Hierauf wurde in die heifse, vom Feuer genommene Flüssigkeit Bleiessig unter Umschwenken so lange eingetragen, bis der fallende, Anfangs braune Niederschlag weifs zu sein begann.

Dazu genügt in der Regel eine ganz kleine Menge Bleiessig und die braune, flockige Fällung enthält fast alles Färbende.

Das lichtweingelbe Filtrat wurde wieder bis nahe zum Sieden gebracht, verdünnte Schwefelsäure bis zur Sättigung des Ammoniaks und Fällung des Bleies zugetröpfelt und nochmals schnell filtrirt.

Während das Filtrat verkühlt, fällt das Tyrosin fast quantitativ in bereits ziemlich farblosen Krystallen heraus, während das Leucin gelöst bleibt. In derselben Weise reinigt man auch vorläufig die erste erhaltene Menge des Rohtyrosins *(B)*, vereinigt dann beide Quantitäten und unterwirft sie einer letzten Reinigung durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Entfärben mit Thierkohle und Fällung durch essigsaures Natron.

In das vom Tyrosin getrennte Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff, und gewinnt aus der von einer kleinen Menge Schwefelblei getrennten und wieder eingeengten Flüssigkeit das Leucin.

Aus dem Rohpräparat wird, wie wir fanden, chemisch reines Leucin am besten und schnellsten gewonnen, wenn man in dessen siedende Lösung frisch gefälltes Kupferoxydhydrat im Ueberschufs einträgt und damit kurze Zeit kochen läfst.

Nach Göfsmann's Beobachtung (diese Annalen **91**, 129) erhält man hierbei eine mit lasurblauer Farbe lösliche Verbindung, die aus dem concentrirten Filtrat bald in himmelblauen Warzen krystallisirt, und eine unlösliche, wahrscheinlich basischere Verbindung, die bei dem Ueberschufs des Kupferoxydhydrats auf dem Filter bleibt.

Diesen Filterrückstand wäscht man gut aus und zersetzt ihn unter siedendem Wasser mit Schwefelwasserstoff.

Einige Tropfen Essigsäure beschleunigen sehr das sonst sehr langsame Filtriren der erhaltenen Flüssigkeit.

Das farblose Filtrat dampft man dann ein und die erste fast schon farblose Krystallisation krystallisirt man noch ein-

mal mit etwas Thierkohle um. Hatte man in nicht zu viel Wasser gelöst, so fällt nun gleich beim Auskühlen des wasserhellen Filtrats das Leucin in der Form absolut farbloser, glänzender, leichter Krystallblättchen von unregelmäfsigen Contouren heraus, die getrocknet einige Aehnlichkeit mit Cholesterin besitzen, wie schon Mulder (Gmelin's Handbuch **5**, 822) einmal bemerkt hat.

Aus der blauen löslichen Leucin-Kupferverbindung wurde in derselben Weise das Leucin, meistens in concentrisch oder büschelförmig gruppirten mikroscopischen Nadeln erhalten. Es scheint, dafs die kleinsten Mengen an Nebenbestandtheilen hinreichen, das Aeufsere des Leucins abzuändern.

D und *E* *(Asparaginsäure).* Der durch Bleiessig entstandene Niederschlag *D* wird unter heifsem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei ablaufende Flüssigkeit giebt nach dem Concentriren Krystalle einer Säure, welche nach dem Entfärben und Umkrystallisiren farblos erhalten wird und meistens in glänzenden Blättchen erscheint.

Die Analyse zeigte, dafs sie fast reine Asparaginsäure ist.

Um sie schnell völlig rein und frei von Spuren von Glutaminsäure zu erhalten, ist es am Zweckmäfsigsten, die nach dem Zersetzen des Bleiniederschlages *D* mit Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit zuerst durch Erhitzen von dem Gase zu befreien, etwas zu concentriren, und, ist sie erheblich gefärbt, mit Thierkohle zu behandeln. Sodann erhitzt man sie in einem Kolben bis zum Sieden und trägt feuchtes Kupferoxydhydrat ein. Die dadurch erhaltene, wieder filtrirte, lasurblaue Lösung giebt dann bald nach dem Auskühlen eine reichliche, die ganze Flüssigkeit breiig erfüllende Krystallisation des für diese Säure charakteristischen, himmelblauen, nach dem Krystallisiren schwer löslichen Kupfersalzes, während allenfalls vorhandene Glutaminsäure in der Mutterlauge gelöst bleibt, aus welcher man sie, nachdem man das Kupfer durch Schwe-

felwasserstoff wieder entfernt hat, nach dem Verfahren trennen kann, welches Ritthausen zur Scheidung von Glutaminsäure und Asparaginsäure in seiner Abhandlung (Journal für pract. Chemie 107, 222) beschreibt.

Das blaue Kupfersalz, unter heifsem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert dann die Säure chemisch rein.

Die Analyse gab die nachstehenden Resultate :

	$C_4H_5NCuO_4$	Gefunden		$C_4H_7NO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	24,7	24,5	C	36,1	36,3	36,2
H	2,6	2,8	H	5,3	5,4	5,5
Cu	32,6	32,2				

Die Asparaginsäure zeichnet sich, gleich der Glutaminsäure durch die Eigenschaft aus, eine Fehling'sche Kupferlösung zu reduciren *).

F. Die im Vorhergehenden mit *F* bezeichneten Niederschläge bestehen aus viel asparaginsaurem und wenig glutaminsaurem Salz. Die beiden Säuren wurden mit Schwefelwasserstoff isolirt und nach dem oben citirten Verfahren Ritthausen's getrennt und erkannt.

---

*) Es scheint nunmehr geboten, in normalem und krankhaftem Harn nach Asparaginsäure und Glutaminsäure zu suchen; denn es ist, wie man schon öfters geäufsert hat, doch möglich, dafs, wenn der Harn die Trommer'sche Kupferprobe zeigt, diefs nicht immer nur von Traubenzucker herrühren mufs.

Sehr bemerkt zu werden verdient, dafs die kürzlich von Thudichum beschriebene „Kryptophansäure" des Harns (Chem. Centralblatt 1870, 299), welche gleichfalls Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirt, die Formel $C_5H_9NO_5$ geliefert hat (Glutaminsäure ist $C_5H_9NO_4$). Die Säure Thudichum's und ihre Salze waren amorph.

Wir haben wiederholt beobachtet, dafs unreine Glutaminsäure und Asparaginsäure nur zu sauren amorphen Massen eintrocknen, und die Vermuthung, dafs die Kryptophansäure nur unreine Glutaminsäure gewesen sei, liegt nahe.

Ammoniak. Die durch Zersetzung mit Salzsäure und Zinnchlorür erhaltene Flüssigkeit enthält stets Salmiak. Versetzt man einen Theil der concentrirten Lauge, aus welcher man in der angeführten Weise die Glutaminsäure und die Hauptmengen des Tyrosins und Leucins entfernt hat, mit Platinchlorid, so fällt sofort ein ziemlich reichlicher Niederschlag von Platinsalmiak heraus.

Er enthielt nach dem Waschen und Trocknen 43,8 pC. Platin. Berechnet ist 44,3 pC. Platin.

Substituirte Ammoniake haben wir unter den Zersetzungsproducten des Caseïns nicht finden können.

Als einmal die ursprüngliche, saure, noch zinnhaltige Flüssigkeit zufällig mit Schwefelwasserstoff nur unvollkommen behandelt und nach dem Abfiltriren des Schwefelzinns eingedampft worden war, erhielten wir noch vor dem Erscheinen der salzsauren Glutaminsäure eine Krystallisation des bekannten Doppelsalzes von Chlorzinn-Chlorammonium, aus welchem gleichfalls der Salmiak abgeschieden und mit gewöhnlichem Salmiak identificirt wurde. Aus der vorhin erwähnten Lauge, aus der wir den Platinsalmiak dargestellt hatten, haben wir das Ammoniak noch quantitativ zu bestimmen gesucht, indem wir gemessene Mengen derselben mit Barytwasser erhitzten und das Ammoniak in titrirter Salzsäure auffingen.

Die vorstehenden Thatsachen sind das Resultat von acht im Wesentlichen ganz gleich verlaufenen, nach der beschriebenen Methode ausgeführten Versuchen.

Darnach betrachten wir als erwiesen:

1. Das Caseïn liefert als Zersetzungsproducte ausschliefslich:

a. Glutaminsäure,
b. Asparaginsäure,
c. Leucin,
d. Tyrosin,
e. Ammoniak.

2. Es liefert weder Kohlehydrate, noch charakteristische Derivate derselben. Früheren Vermuthungen entgegen können Kohlehydrate bei seiner Constitution nicht betheiligt sein.

3. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs das stets auftretende Ammoniak von jenen, im Caseïn primär enthaltenen Verbindungen abstammt, welche gleichzeitig Asparaginsäure und Glutaminsäure liefern.

Damit wäre auch für das Verhältnifs des sogenannten „lose gebundenen Stickstoffs“ der Proteïnstoffe, auf welchen man schon wiederholt aufmerksam gemacht hat*) und dessen genauere quantitative Bestimmung erst kürzlich wieder O. Nasse vornahm **), eine ungezwungene Erklärung gefunden.

Es ist der Stickstoff jener NH_2-Gruppe, die aus Verbindungen wie Asparagin und Glutamin in der Form von Ammoniak austritt, wenn sich Asparaginsäure und Glutaminsäure bilden.

Verbindungen dieser Art, welche beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien unter Wasseraufnahme Ammoniak verlieren und diese Säuren liefern, müssen im Caseïn und den Proteïnstoffen überhaupt präexistirend angenommen werden.

Ob diese indefs mit dem gewöhnlichen Asparagin und dem noch darzustellenden homologen Glutamin identisch sind, und ob die erhaltenen Säuren nicht schon Producte einer molecularen Umlagerung und Verschiebung sind, läfst sich vorläufig noch nicht ausmachen.

4. Die Glutaminsäure charakterisirt nicht ausschliefslich die pflanzlichen Proteïnstoffe, wie man nach den Versuchen

---

*) Erlenmeyer und Schöffer, Journal für pract. Chemie 1860, 357; Theile, Chemisches Centralblatt 1867, 385; Wanklyn, Pharm. Journal and Transact. **1**, 66; Hüfner, Chemisches Centralblatt 1872, 152.

) Pflüger's Archiv für Physiologie **6, 589; **7**, 139.

von Kreusler (Journal für pract. Chemie 107, 240), der sie aus thierischen nicht erhalten konnte, anzunehmen versucht sein könnte, sondern sie ist ein constantes und der Menge nach bedeutendes Zersetzungsproduct aller bis jetzt noch als Hauptformen angenommenen thierischen Proteïnstoffe. Aus Caseïn erhielten wir im Maximum etwa 29 pC.

Wir haben die Zersetzung der Proteïnstoffe nach unserer Methode auch versucht bei dem Albumin, Legumin und dem Pflanzeneiweifs und das qualitative Ergebnifs war dasselbe, wie beim Caseïn.

Wir waren ferner bemüht, für diese Zersetzungsweise einen quantitativen Ausdruck zu finden; allein wir sind noch nicht dahin gelangt, der Scheidung und Bestimmung der Mengen der einzelnen Zersetzungsproducte die wünschenswerthe Genauigkeit zu geben.

Nur das vermögen wir auf Grund zahlreicher bereits gesammelter Daten zu constatiren, dafs die verschiedenen Proteïnmodificationen verschiedene Mengen dieser Producte liefern, und es erscheint uns jetzt schon als mehr denn eine blofse Vermuthung, dafs die Differenzen der Eigenschaften der Proteïnmodificationen in einem verschiedenen Verhältnifs der dieselben constituirenden primären Atomgruppen zu suchen sein wird.

Wir betrachten es als unsere nächste Aufgabe, die Methode dahin zu vervollkommnen, um mittelst derselben verläfsliche Zahlenangaben zu erhalten.

Ueber eine Verbindung von Pikrinsäure mit Essigsäureanhydrid;

von *D. Tommasi* und *H. David**).

Die Verfasser haben in Schützenberger's Laboratorium durch Wechselwirkung zwischen Pikrinsäure und Essigsäureanhydrid den *Essigsäure-Trinitrophenylester*, $C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_3O$, den sie *Acetylpikrat* nennen, dargestellt. Sie erhitzten 1 Theil Pikrinsäure mit 4 Theilen Essigsäureanhydrid während zwei Stunden am Rückflufskühler. Die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, das hierdurch ausgeschiedene gelblichweifse krystallinische Pulver nach raschem Auswaschen mit Wasser in einem Tuch geprefst, im Vacuum vollständig getrocknet und analysirt.

Der Essigsäure-Trinitrophenylester schmilzt zwischen 75 und 76° zu einem blafsgelben Oel; bei 120° fängt er an sich unter Entwickelung von Essigsäuredämpfen zu zersetzen; gegen 180° wird er braun und zersetzt sich bei 260° vollkommen unter Zurücklassen von Kohle.

Aether, Alkohol, Essigäther, Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure lösen die neue Verbindung in der Wärme leicht auf. Läfst man die mit absolutem Aether bereitete Lösung im Vacuum verdunsten, so erhält man schöne dunkelgelbe Krystalle.

An der Luft und in Berührung mit Wasser erleidet der Ester eine allmälige Zersetzung, die augenblicklich erfolgt, wenn man die Verbindung mit Alkalilaugen zusammenbringt; im ersteren Fall bilden sich die freien Säuren, im letzteren die Alkalisalze.

Durch Stofs explodirt die Verbindung nicht; aber mit chlorsaurem Kali gemischt bringt sie eine heftige Detonation hervor. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt sie mit hellleuchtender Flamme.

---

*) Compt. rend. 77, 207.

Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe;

von *J. Kachler.*

Vierte Abhandlung.

I. *Pimelinsäure.*

Hlasiwetz und Grabowski fanden *), dafs bei der Zersetzung der Camphersäure durch schmelzendes Aetzkali neben gewissen Fettsäuren eine Säure von der Formel der Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ entsteht. Ich habe auch diesen Versuch wiederholt und die Angaben dieser beiden Chemiker durchaus bestätigt gefunden. Das von mir gewonnene Material habe ich dazu verwendet, die Charakteristik dieser Säure zu vervollständigen, da zuletzt Arppe **) behauptet hat, dafs alle Präparate, welche unter dem Namen Pimelinsäure als Oxydationsproducte der Oelsäure, der Fette, des Leinöls, Wallraths u. s. w. beschrieben worden sind, nur Gemenge vornehmlich von Adipinsäure und Bernsteinsäure gewesen seien, so dafs dadurch die Existenz der Säure überhaupt in Frage gestellt war, und es dürfte dadurch die Beschreibung der aus der Camphersäure gewinnbaren Verbindung von dieser Formel, welche unzweifelhaft ein chemisches Individuum ist, an Interesse gewinnen.

Bezüglich der Darstellung der Säure kann ich ganz auf die Mittheilung von Hlasiwetz und Grabowski verweisen. Es ist, wie in derselben schon angeführt, vortheilhaft, nicht gröfsere Mengen als 15 bis 20 Grm. Camphersäure mit Aetzkali (bei Anwendung von Aetznatron ist die Ausbeute viel geringer) auf einmal zu verschmelzen. Bei einiger Uebung

*) Diese Annalen **145**, 205.

) Daselbst **95, 252; **115**, 143; Zeitschrift für Chemie 1865, 300.

und genauer Beobachtung der Erscheinungen beim Schmelzen wird die Operation jedesmal gelingen. Sie ist zu Ende, wenn der anfänglich auftretende kleinblasig graue Schaum sich bräunlich zu färben beginnt und grofsblasig flaumig wird. Ueber diesen Punkt hinaus erhitzt tritt auch bei fortgesetztem Rühren leicht Verkohlung ein.

Nach dem Absättigen der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure läfst man, um die Ausscheidung von etwas harziger Masse möglichst vollständig werden zu lassen, längere Zeit stehen, filtrirt dann, schüttelt mit Aether aus und destillirt den vom Aether befreiten Rückstand andauernd mit viel Wasser, um die flüchtigen Fettsäuren zu entfernen. Auf Zusatz von Chlorcalcium zu dem mit Ammoniak übersättigten Destillationsrückstand fällt nun beim Aufkochen sofort das körnig krystallinische Kalksalz der Säure heraus, welches zunächst noch stark gefärbt ist. Nachdem man es ausgewaschen hat, zersetzt man es in der Hitze mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, entfärbt mit Kohle und gewinnt nun durch wiederholtes Ausziehen mit Aether die Säure.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der zuerst anschiefsenden warzigen, schon ziemlich farblosen Krystalle erscheint die reine Pimelinsäure in glashellen, sehr deutlich krystallisirten harten klingenden Krusten. Es gelang mir einmal, aus dicklichen, etwas gefärbten Laugen sehr rein ausgebildete Individuen zu erhalten, welche Herr Prof. Ditscheiner krystallographisch zu bestimmen die Güte hatte. Er beschreibt sie wie folgt:

Krystallform : triklinisch

a : b : c = 1 : 0,64591 : 0,61443,

(Fig. 10 und 11, Tafel I.)

xy = 73°22′

xz = 82°46′

yz = 98°5′.

Beobachtete Flächen : 001, 100, 010, 101, $\bar{1}01$, 011.

	Beobachtet	Berechnet
001 : 100 =	80°24′ *	—
001 : $\bar{1}00$ =	—	99°36′
001 : 101 =	28 2 *	—
001 : $\bar{1}01$ =	33 6	32 57
001 : 010 =	101 30	101 24
011 : 001 =	57 0	56 54
011 : 101 =	63 48 *	—
011 : $\bar{1}01$ =	59 20 *	—
011 : 010 =	44 30 *	—
010 : 100 =	98 20	98 54
101 : 100 =	52 24	52 22
$\bar{1}01$: $\bar{1}00$ =	66 30	66 39.

Ich fand bestätigt, dafs die etwa wie Weinsäure schmeckende, in Wasser, Alkohol und Aether sehr lösliche Säure bei 114° C. schmilzt.

Die Analyse gab :

	$C_7H_{12}O_4$	Gefunden	Hlasiwetz und Grabowski
C	52,5	52,4	52,5
H	7,5	7,5	7,7.

Salze.

Ammonsalz. Dieses sehr lösliche hygroscopische Salz krystallisirt aus concentrirten Laugen in Blättern, welche leicht schmelzen und wawellitartig erstarren. Die Analyse des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes gab die Formel :

	$C_7H_{10}(NH_4)_2O_4$	Gefunden
C	43,29	43,17
H	9,27	9,19.

Lösungen der Pimelinsäure mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron abgesättigt geben krystallinische Salzmassen von grofser Löslichkeit. Die *Natriumverbindung* wurde nach dem Trocknen bei 130° analysirt.

	$C_7H_{10}Na_2O_4$	Gefunden
C	41,17	41,50
H	4,90	5,11.

Calciumsalz, sandig krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorcalcium herausfällt und zu kreideweifser lockerer Masse austrocknet. Es entspricht nach Hlasiwetz und Grabowski der Formel :

$$C_7H_{10}\overset{''}{Ca}O_4.$$

Baryumsalz. Wegen seiner grofsen Löslichkeit ist das Salz nicht auf demselben Wege zu erhalten wie das vorige. Eine Lösung der Säure, mit Aetzbaryt abgesättigt, scheidet unter der Luftpumpe weiche Lamellen aus, und endlich trocknet die Flüssigkeit zu einer schaumigen, leichten, voluminösen Masse ein. Das zu Pulver zerriebene Salz wurde bei 200° getrocknet und gab die folgenden Zahlen :

	$C_7H_{10}\overset{''}{Ba}O_4$	Gefunden
C	28,47	28,17
H	3,39	3,45
Ba	46,44	45,95.

Magnesiumsalz, durch Absättigen mit kohlensaurer Magnesia erhalten. Die Lösung giebt beim Eindampfen einen dicken Syrup, der nur undeutlich krystallinische Rinden ansetzt und sich in Weingeist auflöst. Unter der Luftpumpe eingetrocknet eine rissige Masse, die zerrieben ein weifses Pulver giebt. Für die nachstehende Bestimmung wurde es bei 180° getrocknet.

	$C_7H_{10}\overset{''}{Mg}O_4$	Gefunden
Mg	13,18	13,15.

Kupfersalz. Der spangrüne Niederschlag, der aus einer Lösung des Ammonsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd herausfällt, wurde, nachdem er gewaschen und lufttrocken war, bei 160° völlig ausgetrocknet und gab :

	$C_7H_{10}CuO_4$	Gefunden
C	39,73	39,11
H	4,51	4,48
Cu	28,54	29,12.

Silbersalz. Mit salpetersaurem Silber wie das Kupfersalz erzeugt weifser, in viel Wasser löslicher, lichtbeständiger Niederschlag. Ist nach den von Hlasiwetz und Grabowski gefundenen Zahlen $C_7H_{10}Ag_2O_4$.

Eine Lösung des Ammonsalzes wird nicht gefällt von den Salzen des Mangans, Eisenoxyduls, Zinks, Kobalts, Nickels, Chroms, Cadmiums, Quecksilberoxyduls. Thonerdesalze geben einen weifsen gallertartigen, Eisenoxydsalze einen dunkel fleischfarbenen Niederschlag. Quecksilberchlorid giebt keine Fällung, salpetersaures Wismuthoxyd einen weifsen, im Ueberschufs löslichen Niederschlag, essigsaures Bleioxyd ebenfalls eine weifse schwere Fällung.

Pimelinsäure-Aethyläther, bildet sich leicht durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit salzsaurem Gas. Wasser fällt nach vollendeter Reaction ein schweres Oel von obstartigem Geruch, welches beim Rectificiren farblos erhalten wird und bei 236 bis 240° siedet.

	$C_7H_{10}(C_2H_5)_2O_4$	Gefunden	
C	61,11	60,92	61,30
H	9,26	9,38	9,39.

Anhydrid der Pimelinsäure.

Es entsteht durch blofse Destillation des Hydrats. Anfangs geht Wasser fort, und weiterhin destillirt ein farbloses dickliches Oel, dessen bei fraktionirter Destillation aufgefangenen ersten Partien meistens nach einiger Zeit noch spärlich Krystalle ansetzen, welche von etwas der Zersetzung entgangenem Hydrat herrühren; die weiteren Fractionen bleiben durchsichtig, farblos und unkrystallinisch. Eine wiederholte Destillation liefert das Product rein; die zwischen 245 bis 250° übergegangene Partie wurde analysirt.

	$C_7H_{10}O_3$	Gefunden
C	59,15	58,86
H	7,04	7,10

Beim Kochen des Anhydrids mit verdünnten Alkalien geht es leicht in das Hydrat zurück.

Chlorid der Pimelinsäure.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt heftig auf das Anhydrid ein und verschwindet unter starker Salzsäureentwickelung und Bildung einer dünnen Flüssigkeit, welche neben Phosphoroxychlorid das Chlorid der Pimelinsäure enthält. Das erstere läfst sich durch Erhitzen auf 120° zum gröfsten Theil verjagen; bei 210° destillirt das Säurechlorid. Es ist indessen eine partielle Zersetzung hierbei nicht zu vermeiden; das Destillat nimmt bald eine bräunliche Farbe an und in der Retorte bildet sich unter starker Salzsäureentwickelung eine beträchtliche Menge kohligen Rückstandes.

Die Analyse des Productes gab zwar keine scharfen Zahlen, indessen zeigte sich doch, dafs dasselbe nur nach der Formel $C_7H_{10}Cl_2O_2$ zusammengesetzt sein konnte.

	$C_7H_{10}Cl_2O_2$	Gefunden
C	42,64	43,66
H	5,08	5,09
Cl	36,04	37,07.

Ein Versuch, die Pimelinsäure durch Behandlung mit Brom und Zersetzung der gebromten Verbindung mit Alkalien in eine Oxysäure überzuführen, hatte nicht das gehoffte Resultat. Erhitzt man Pimelinsäure mit Brom und etwas Wasser (1 Molecul auf Br_2) in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130°, so verschwindet zwar das Brom vollständig, allein der Röhreninhalt ist tief braun geworden, besitzt einen caramelartigen Geruch, enthält viel Bromwasserstoff und braune humusartige Flocken eines Zersetzungsproductes, von dem abfiltrirt die bräunliche Flüssigkeit beim Behandeln mit Aether wieder etwas Pimelinsäure ausziehen läfst. Ein Bromsubstitutionsproduct konnte so nicht erhalten werden. Offenbar entsteht auf Kosten der Substanz Bromwasserstoff, der in der

Hitze sofort einen andern Theil total zersetzt. Läſst man das Wasser bei der Reaction zwischen Brom und Pimelinsäure weg, so verschwindet das Brom schon bei 110° und das Ganze verwandelt sich in einen bernsteingelben Syrup. Daneben entsteht viel Bromwasserstoff. Die gebromte Substanz löst sich in Wasser leicht auf, es war aber in keiner Weise eine krystallisirte Verbindung daraus zu erhalten. Beim vorsichtigen Erhitzen dieser bromhaltigen Substanz mit Aetzkali in einer Silberschale, dann Absättigen der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure und Behandlung mit Aether erhält man wieder Pimelinsäure (etwa die Hälfte der angewandten Substanz). Daneben ist Buttersäure gebildet worden.

Die letztere Säure entsteht auch, wenn man Pimelinsäure mit etwa dem Dreifachen Aetzkali bis zur Wasserstoffentwickelung erhitzt.

Die bei der Bildung der Pimelinsäure aus Camphersäure stets auftretenden Fettsäuren (Buttersäure und Valeriansäure? Hlasiwetz und Grabowski) sind höchst wahrscheinlich zum Theil nur secundäre Zersetzungsproducte der entstandenen Pimelinsäure, deren Bildung sich ausdrücken läſst durch :

$$\underset{\text{Camphersäure}}{C_{10}H_{16}O_4} + O_4 = \underset{\text{Pimelinsäure.}}{C_7H_{12}O_4} + C_2H_4O_2 + CO_2 .$$

Gleichzeitig entsteht, wie schon Hlasiwetz und Grabowski beobachteten, immer eine gewisse Menge einer amorphen syrupartigen sauren Masse, über deren Abscheidung die oben citirte Abhandlung das Nähere enthält. Sie ist, wie ich aus Versuchen schlieſsen darf, die ich mit ihr angestellt habe, ein Gemisch von Camphersäure, Pimelinsäure und flüchtigen Fettsäuren. Die Camphersäure wiesen schon Hlasiwetz und Grabowski dadurch nach, daſs sie bei der trockenen Destillation das Auftreten von Camphersäureanhydrid constatirten. Die Pimelinsäure ist nur in reinem Zustande zum

gröfsten Theil leicht aus ihrer ammoniakalischen Lösung durch Chlorcalcium beim Erhitzen in das charakteristische schwer lösliche Kalksalz überführbar. Bei Gegenwart von grofsen Mengen flüchtiger Fettsäuren wird die Ausbeute von dem Salz sehr viel kleiner. Auch Salmiak schmälert sie. Bei lange fortgesetztem Kochen erhält man im ersteren Fall allmählich wenigstens einen Theil der vorhandenen Säure und auf diese Weise konnte ich das Vorhandensein derselben nachweisen, wiewohl es mir nicht gelang das ganze Gemisch in seine Bestandtheile zu zerlegen. Nach Hlasiwetz und Grabowski entspricht die Zusammensetzung dieser amorphen Substanz ungefähr der Formel $C_{10}H_{16}O_5$, wonach es wahrscheinlich wird, dafs in ihr ein Gemisch von beiläufig 1 Molecul Camphersäure und 3 Moleculen Pimelinsäure vorlag, welches so ziemlich die von dieser Formel verlangten Zahlen geben würde.

Die Literatur über die Pimelinsäure, enthält die nachstehend tabellarisch geordneten Angaben. Selbst wenn die Existenz der Pimelinsäure durch die Arbeit von Arppe nicht schon mehr als zweifelhaft geworden wäre, ergäbe sich doch aus dieser Zusammenstellung, dafs die aus der Camphersäure darstellbare Säure mit keiner der bis dahin für $C_7H_{12}O_4$ gehaltenen Substanzen identisch ist.

Pimelin-

aus Oelsäure	aus Oelsäure	aus Leinöl	aus Oelsäure
Laurent 1837. Diese Ann. 28, 261.	Bromeis 1840. Diese Ann. 35, 104.	Saec 1844. Diese Ann. 51, 227.	Marsch 1857. Diese Ann. 104, 121.
Weifs, körnig, geruchlos von stärker saurem Geschmack als die Korksäure.	Festes Haufwerk von kleinen einzelnen Körnern.	Grofse Körner oder harte gelbliche Tafeln, die durch Destillation gereinigt wurden.	Harte warzige Masse, sternförmige Aggregate nadelförmiger Krystalle, schmeckt etwas sauer, entfernt an Weinsäure erinnernd.
Schmilzt bei 114°, erstarrt zu undurchsichtiger strahliger Masse, destillirt unverändert.	Schmilzt bei 134°, und sublimirt in schönen federförmigen Krystallen.		Schmilzt bei 114 bis 115° und gesteht zu einer spröden Masse; destillirt bei 230 bis 235° und erstarrt zu Nadeln.
Leicht löslich in kochendem und 85 Theilen Wasser von 15° C. Leicht in Alkohol, Aether und Schwefelsäure.	Etwas leichter löslich als die Korksäure.		Löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr reichlich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether.
Pimelinsaures Ammoniak mit :	$CaCl_2$, keine Fällung		$CaCl_2$, keine Fällung
$BaCl_2$, keine Fällung	$BaCl_2$, keine Fällung		$BaCl_2$, keine Fällung
$SrCl_2$, keine Fällung	$SrCl_2$, keine Fällung		$SrCl_2$, keine Fällung
$ZnCl_2$, keine Fällung	$CuSO_4$, keine Fällung.		$MgCl_2$, keine Fällung
Fe_2Cl_6, hellroth $CuSO_4$, grün $Pb(NO_3)_2$, weifs			$ZnCl_2$, weifs Pb-Salzen weifs Cu-Salzen blau
$AgNO_3$, weifs $HgCl_2$, weifs.			CuĀ, keine Fällung $AgNO_3$, weifs Fe-Sn-Hg-Salze fällen ebenfalls.

säure.

aus chines. Wachs	aus Cocosnufsöl	aus Wallrath	aus Camphersäure
Buckton 1857. Journal für pract. Chemie **72**, 36.	Wirz 1857. Diese Ann. **104**, 272.	Arppe 1862. Diese Annalen **124**, 99.	Hlasiwetz u. Grabowski 1868. Diese Ann. **145**, 205.
Wenig deutlich krystallisirt.	Krusten aus länglichen Körnern bestehend.	Wasserklare, einige Linien lange Krystalle.	Farblose, drusig und sternförmig verwachsene Krystallgruppen, von starkem rein saurem Geschmack.
Schmilzt bei 110°.	Schmilzt bei 130°, giebt Wasser ab, entwickelt stechende Dämpfe und zersetzt sich.	Schmilzt bei 150°.	Schmilzt bei 114°, destillirt bei 245 bis 250° als farbloses, dickliches Oel (Anhydrid).
In Aether und Alkohol sehr leicht löslich.	100 Thl. Wasser von 18° lösen 2,56 Thl. Säure.	Erwies sich als Adipinsäure; Arppe, Zeitschrift für Chemie 1865, 300.	In Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich.
	$CaCl_2$, $BaCl_2$ { keine Fällung; mit Weingeist entstehen körnige Niederschläge. Fe_2Cl_6, hell siegelroth; $FeSO_4$, weifs; Pb-Salzen weifs; $CuSO_4$ blaugrün.		$CaCl_2$, beim Kochen körnigen Niederschlag; $BaCl_2$, keine Fällung; $SrCl_2$, keine Fällung; $MgSO_4$, keine Fällung; $FeSO_4$, keine Fällung; Fe_2Cl_6, dunkel fleischfarben; $ZnCl_2$, keine Fällung; $CuSO_4$, spangrün; $Pb(NO_3)_2$, weifs; $AgNO_3$, weifs; $HgCl_2$, keine Fällung.

II. *Sulfocamphylsäure.*
(Sulfocamphersäure.)

Mit dieser Säure scheint man sich seit ihrer Entdeckung durch Walter *) (1843) nicht eingehender beschäftigt zu haben, wenigstens enthält die Literatur keine späteren Angaben über dieselbe. Gleichwohl bietet sie schon darum ein gewisses Interesse, weil der Vorgang, nach dem sie sich bildet, wesentlich von dem abweicht, nach welchem im Allgemeinen Sulfosäuren entstehen. Denn die Camphersäure tauscht hierbei nicht nur Wasserstoff gegen die Gruppe SO_3H aus, sondern verliert auch gleichzeitig Kohlenoxyd. Sie ist also nicht nur ein Substitutionsproduct, sondern ganz eigentlich ein Zersetzungsproduct. Einen einigermafsen analogen Fall bietet die Milchsäure bei ihrem von Strecker **) beobachteten Uebergang in Methionsäure, welcher durch :

$$C_3H_6O_3 + 2\,SO_3 = CH_4S_2O_6 + 2\,CO + H_2O$$

ausgedrückt werden kann. (Auch aus der Citronensäure macht Schwefelsäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure frei und es entsteht eine Sulfosäure von der Formel $C_5H_8SO_5$ (Wilde ***).

In der Erwartung, dafs man von der Sulfocamphylsäure ausgehend noch einige weiteren Aufschlüsse über die Constitution der Camphersäure wird erhalten können, habe ich nach den Angaben Walter's mir eine Partie Sulfocamphylsäure dargestellt, und wenn ich auch diesen Theil meiner Untersuchungen wegen der Veränderung meines Wohnortes nicht ganz vollenden konnte, so will ich doch einige neue Thatsachen daraus mittheilen, die ich mir vorbehalte bei gelegener Zeit zu vervollständigen.

---

*) Ann. chim. phys. [3] 9, 177.

**) Diese Annalen 118, 290.

***) Daselbst 127, 173.

Ich hielt mich bei der Darstellung der Sulfosäure aus Camphersäureanhydrid ganz an die Vorschriften Walter's und fand dessen Angaben durchaus bestätigt. Nur darin wich ich von dieser Vorschrift ab, dafs ich nach vollendeter Reaction das rohe verdünnte Säuregemisch, aus welchem sich etwas grünlich-braunes Harz und eine kleine Menge unveränderten Camphersäureanhydrids ausgeschieden hatte, das durch Filtriren getrennt werden konnte, mit Aether ausschüttelte. Der Aether färbte sich dabei gelblich und hinterliefs nach dem Abdunsten eine Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt wurde. Die bald nach dem Auskühlen zuerst herausfallenden Krystalle waren leicht als Camphersäurehydrat zu erkennen. Die davon getrennte Flüssigkeit gab nun beim Eindampfen eine gemischte Krystallisation von einem Rest Camphersäure, der durchsetzt war mit feinen kleinen Nadeln von gröfserer Löslichkeit als die ersteren. Die Mutterlauge endlich lieferte diese lösliche Verbindung fast ausschliefslich, die nun gesammelt und für sich umkrystallisirt werden konnte. Bevor sie sich im heifsen Wasser löste, schmolz sie zu einem Oel. Die Krystalle erschienen nach dem Trocknen als ein mattglänzendes Haufwerk mikroscopischer flacher Nadeln vom Schmelzpunkt 113°. So sehr sich diese Verbindung in ihren Eigenschaften auch von der gewöhnlichen Camphersäure unterschied, so zeigte sie doch bei der Analyse genau deren Zusammensetzung :

	$C_{10}H_{16}O_4$	Bei 100° getrocknet
C	60,0	60,1
H	8,0	8,2.

Alle diese Verhältnisse stimmen ganz genau mit denjenigen überein, welche die Mesocamphersäure von Wreden*) charak-

*) Diese Annalen **163**, 327; vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 565.

terisiren und welche kürzlich Jungfleisch*) durch Erhitzen von rechtsdrehender Camphersäure mit Wasser auf 170 bis 180° erhalten hat.

Die saure Flüssigkeit, aus welcher Aether diese Camphersäure ausgezogen hatte, sättigte ich mit kohlensaurem Blei in der Wärme ab, zersetzte das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampfte die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit Anfangs im Wasserbade, zuletzt unter der Luftpumpe bis zum dünnen Syrup ab, welcher bald Krystalle ansetzte, die in kurzer Zeit zu Drusen und Krusten zusammenwuchsen. Als nach einigen Tagen die Krystallisation beendigt schien, wurde die braune Mutterlauge abgesaugt und die zerriebenen noch feuchten Krystalle auf feinen Thonplatten getrocknet. Sie erschienen kaum gefärbt, sandig-körnig und dienten mir zur Anstellung der zu beschreibenden Versuche.

Die unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknete Substanz hatte folgende Zusammensetzung :

	$C_9H_{16}SO_6$	Gefunden	Walter
C	42,82	42,52	43,01
H	6,34	6,50	6,42
S	12,75	12,49	12,78.

Die lufttrockene Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser.

	$C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$	Gefunden
H_{20}	12,50	12,44.

Sulfocamphylsaures Blei. — Walter beschreibt ein neutrales Salz der Sulfocamphylsäure mit Blei, welches durch Abdampfen der mit kohlensaurem Blei abgesättigten Säurelösung als amorphe Masse erhalten wurde und dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_9H_{14}PbSO_6$ ausgedrückt ist.

Ich erhielt einmal zufällig ein schön krystallisirtes Bleisalz von anderer Zusammensetzung, als eine Lösung des vorigen

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 268.

neutralen Salzes nur unvollkommen mit Schwefelwasserstoff zersetzt worden war. Aus dem etwas concentrirten Filtrat vom Schwefelblei krystallisirte dieses Salz in fast farblosen, sehr wohl ausgebildeten flachen Prismen.

Nach meiner Analyse besitzt das Salz die Formel :

$$C_{18}H_{30}\overset{''}{Pb}S_2O_{12} + 4\,H_2O = \left(\begin{matrix}C_9H_{14}\overset{''}{Pb}SO_6\\ C_9H_{16}SO_6\end{matrix}\right) + 4\,H_2O.$$

	$C_{18}H_{30}\overset{''}{Pb}S_2O_{12}$		Gefunden nach dem Trocknen bei 110°
Pb	29,19	29,20	29,19
S	9,02	9,06	9,12
$4\,H_2O$	9,21	9,17	9,70.

Sulfocamphylsäure und Salpetersäure. — Concentrirte Salpetersäure (d = 1,25) wirkt bei schwachem Erwärmen aufserordentlich heftig auf die Sulfocamphylsäure ein. Nachdem die unter massenhafter Entwickelung rother Dämpfe verlaufende Reaction zu Ende war, wurde die gelbliche Flüssigheit in einer Schale auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis fast alle Salpetersäure entfernt und der Rückstand ölig geworden war. Nach einigem Stehen erschienen farblose, concentrisch gruppirte Krystalle, welche aus der Lauge genommen und auf feinen Thonplatten getrocknet wurden. Diese Verbindung, welche sehr löslich in kaltem Wasser ist und von der die saure Mutterlauge noch viel (neben Oxalsäure) enthält, was durch Krystallisation nicht mehr gewonnen werden konnte, ist von stark saurem Geschmack und Reaction und ihrer Zusammensetzung noch eine neue Sulfosäure, deren Formel $C_7H_{12}SO_7$ zu sein scheint, einer Formel, welche der Sulfopimelinsäure entsprechen würde, deren Auftreten nichts Unwahrscheinliches hätte, nachdem H l a s i w e t z und G r a b o w s k i die Entstehung der Pimelinsäure aus der Camphersäure erwiesen haben.

Die Gleichung, nach der sie entsteht, wäre folgende :

$$C_9H_{16}SO_6 + O_6 = \underbrace{C_7H_{12}SO_7}_{\text{Neue Säure}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + H_2O.$$

	$C_7H_{12}SO_7$	Gefunden über Schwefelsäure	bei 100⁰ getrocknet
C	35,00	34,85	35,62
H	5,00	5,56	5,76
S	13,33	12,87	12,99.

Der Baryumgehalt eines mit kohlensaurem Baryt dargestellten, nicht krystallisirenden, gummiartig eintrocknenden Barytsalzes, welches bei 130⁰ getrocknet wurde, betrug 45,99 pC., für $C_7H_9ba_2SO_7$ berechnet sich 46,44 pC.

In der Absicht, über die Stellung der Gruppe SO_3H in der Sulfocamphylsäure einigen Aufschlufs zu erhalten, wurde, den Erwägungen folgend, welche Kekulé bei Gelegenheit einer Arbeit von Barbaglia über die Benzylsulfosäure *) ausgesprochen hat, sulfocamphylsaures Kali mit Cyankalium der Destillation unterworfen, allein das Product bestand aus einer unverhältnifsmäfsig kleinen Menge eines braunen theerigen Destillats, welches beim Kochen mit Kali zwar etwas Ammoniak entwickelte, ohne jedoch, wie man hätte erwarten können, eine Carboxylverbindung zu liefern. Der gröfste Theil der Sulfocamphylsäure war bei diesem Procefs verkohlt worden.

Keinen günstigeren Erfolg hatte die Zersetzung des sulfocamphylsauren Kali's mit Fünffach-Chlorphosphor, welche gleichfalls unter einer fast totalen Zerstörung der Sulfosäure verläuft. Das Gemisch wird braun, weiterhin roth, blau und grün, giebt dann beim Erhitzen viel Salzsäure und Phosphoroxychlorid, zuletzt eine kleine Menge eines nach Terpentinöl riechenden dicklichen Oeles und viel kohlige Masse in der Retorte.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 270.

Aus der Sulfocamphylsäure läfst sich ferner die Gruppe SO_3H weder durch die Behandlung mit Natriumamalgam, noch mit Zink und Schwefelsäure eliminiren und durch Wasserstoff ersetzen.

Schmilzt man sulfocamphylsaures Kali mit Aetzkali (1 : 2) so lange, bis sich Wasserstoff zu entwickeln beginnt, entfernt dann vom Feuer, löst die Schmelze in Wasser und sättigt mit verdünnter Schwefelsäure ab, so entwickelt sich viel schweflige Säure und aus der Flüssigkeit scheidet sich eine bräunliche harzige Masse aus. Diese besteht gröfstentheils aus einer durch diese Zersetzung gebildeten neuen Substanz, welche durch Behandeln dieses Rohproductes mit Aether, Filtriren und Abdunsten des Auszuges und Destillation des braunen Rückstandes erhalten wird. Dabei geht ein nur schwach gefärbtes Oel über, welches schnell krystallinisch erstarrt. Zur weiteren Reinigung zerreibt man dasselbe, prefst in einer Schraubenpresse etwas ölige Lauge zwischen Leinwand und Papier ab und krystallisirt aus Alkohol um. Die Verbindung erscheint bald in sehr schönen farblosen, fast demantglänzenden, wohlausgebildeten rhombischen Krystallen.

Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, wird auch von heifsem nur zum kleinen Theil gelöst und fällt beim Erkalten aus dieser Lösung in federartigen Krystallen wieder heraus. Sie löst sich leicht in alkalischen Laugen und wird durch Säuren wieder gefällt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 148°.

Ihre Zusammensetzung drückt die empirische Formel $C_9H_{12}O_2$ aus. Ich fand nämlich für die bei 100° getrocknete Substanz :

	$C_9H_{12}O_2$	Gefunden	
C	71,05	70,94	70,83
H	7,89	8,02	7,92.

Ich kann für diefsmal noch keine genauere Charakteristik dieser Substanz, die ihrem Aeufseren nach zu den schönsten Abkömmlingen der Camphergruppe gehört, liefern; denn sie widerstand den allerdings noch nicht sehr zahlreichen methodischen Reactionen, die ich, um ihre moleculare Zusammensetzung aufzuklären, angestellt habe. Wenn sie sich gleich in Alkalien auflöst, so scheint sie doch nicht eigentlich eine Säure zu sein, wenigstens gelang es mir nicht, Verbindungen mit Basen zu erhalten, auch reagirt ihre wässerige Lösung nicht sauer. Diese Lösung reducirt in der Hitze eine alkalische Kupfer- nnd Silberlösung. Die Vermuthung, dafs ihr Sauerstoff in der Form von Hydroxyl vorhanden sei, widerlegt sich durch ihre Unfähigkeit, ein Acetylderivat (mit Acetylchlorid) zu geben. Versuche, die Substanz zu oxydiren (mit Salpetersäure, Chromsäure, schmelzendem Kali), führten nur zu Oxalsäure, Essigsäure, Kohlensäure und harzigen Producten die immer noch einen Theil unveränderter Substanz einschlossen.

Fünffach-Chlorphosphor liefert eine kleine Menge eines öligen Productes, das möglicherweise ein entsprechendes Chlorid darstellt, da sich aus ihm mit Wasser die ursprüngliche Substanz regeneriren läfst.

Brom scheint in ätherischer Lösung ohne Bildung von Bromwasserstoff aufgenommen zu werden. Mit wasserfreier Phosphorsäure gemischt und erwärmt, entsteht eine Anfangs violette breiige Masse, die beim weiteren Erhitzen gröfstentheils verkohlt.

Diese negativen Resultate genügen nicht, eine bestimmte Ansicht über die Natur dieser Verbindung auszusprechen, und man kann nur vermuthen, dafs, da sie weder die Natur einer Säure, noch die eines Alkohols zu besitzen scheint, ihr Sauerstoff in der Form vorhanden sei, wie man neuerdings bei

Verbindungen etwa von der Art des Anthrachinons anzunehmen Grund hat.

Ihre Entstehung aus der Sulfocamphylsäure läfst sich übrigens ausdrücken durch :

$$C_9H_{16}SO_6 = C_9H_{12}O_2 + H_2SO_3 + H_2O.$$

III. *Theoretisches.*

Campher. — Am Schlusse einer meiner früheren Mittheilungen über die Verbindungen aus der Camphergruppe hatte ich für den Campher die ketonartige Formel

CH_2

H_2C CC_3H_7

CO

H_2C CH

CH_2

als die wahrscheinliche hingestellt. Die bei dieser Formel gemachte Annahme, dafs der Campher ein Derivat des Hexylens sei, demnach einen geschlossenen Kohlenstoffring enthält, geht aus den zuerst von Weyl *) ausgesprochenen Betrachtungen mit ziemlicher Sicherheit hervor und die späteren Beobachtungen bestätigen sie in allen Stücken.

Ich führe nun die Gründe an, die mir die vorstehende Formel noch weiter zu erläutern scheinen.

I. Durch den in der folgenden Zusammenstelllung ersichtlichen Parallelismus der Reactionen des Acetons und des Camphers wird das Vorhandensein einer CO-Gruppe im Campher sehr wahrscheinlich **).

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1, 95.

**) Vgl. Weyl, daselbst 1, 94.

Aceton C_3H_6O.	*Campher* $C_{10}H_{16}O$.
$\underbrace{C_3H_6O}_{\text{Aceton}} + H_2 = \underbrace{C_3H_8O}_{\text{Pseudo-propylalkohol}}$	$\underbrace{C_{10}H_{16}O}_{\text{Campher}} + H_2 = \underbrace{C_{10}H_{18}O}_{\text{Borneol}}$
$C_3H_8O + O = \underbrace{C_3H_6O}_{\text{Aceton}} + H_2O$	$C_{10}H_{18}O + O = \underbrace{C_{10}H_{16}O}_{\text{Campher}} + H_2O$
$C_3H_6O + Br_2 = \underbrace{C_3H_6OBr_2}_{\text{Aceton-bromid}}$	$C_{10}H_{16}O + Br_2 = \underbrace{C_{10}H_{16}OBr_2}_{\text{Campher-bromid}}$
$C_3H_6OBr_2 = C_3H_5BrO + HBr$	$C_{10}H_{16}OBr_2 = \underbrace{C_{10}H_{15}BrO}_{\text{Monobrom-campher}} + HBr$
$C_3H_6O + PCl_5 = C_3H_6Cl_2 + POCl_3$	$C_{10}H_{16}O + PCl_5 = \underbrace{C_{10}H_{16}Cl_2}_{\text{Campher-chlorid}} + POCl_3$
$C_3H_6Cl_2 = C_3H_5Cl + HCl$	$C_{10}H_{16}Cl_2 = C_{10}H_{15}Cl + HCl$
$C_3H_5Cl = \underbrace{C_3H_4}_{\text{Allylen}} + HCl$	$C_{10}H_{15}Cl = \underbrace{C_{10}H_{14}}_{\text{Cymol}} + HCl$
$nC_3H_6O + mHJ = C_3H_8, C_2H_6, CH_4$.	$n\,C_{10}H_{16}O + mHJ = C_{10}H_{22}, C_{10}H_{20}, C_{10}H_{18}, C_9H_{16}$.

Wenn nun auch der Campher nicht die Fähigkeit hat, sich nach Art des Acetons mit zweifach-schwefligsaurem Natron zu verbinden, mit Ammoniak eine dem Acetonin und mit Blausäure und Salzsäure eine der Acetonsäure entsprechende Verbindung zu liefern, so folgt daraus noch nicht, dafs er überhaupt kein Keton sei, sondern nur dafs er in dieser Beziehung wie auch andere Ketone gewisse Besonderheiten bietet. Die zuletzt genannten Reactionen führen auch z. B. beim Phoron nicht zum Ziele; eben so wenig verbinden sich Benzophenon, Methyl-, Aethyl-, Propylphenylketon und Benzyläthylketon mit zweifach-schwefligsauren Alkalien *).

Dieser Unterschied scheint sich überhaupt geltend zu machen bei den Ketonen zweibasischer Säuren und denen, die

*) Popoff, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 720.

man durch Destillation gemischter Kalksalze von fetten und aromatischen einbasischen Säuren erhalten kann.

Die Theorie läfst voraussehen, dafs die Ketone zweibasischer Säuren von der Art der Bernsteinsäure und ihrer Homologen eine wahrscheinlich andere Structur haben müssen, als die Ketone der Glieder der einbasischen Essigsäurereihe; denn es genügt zur Bildung der Ketone jener zweibasischen Säuren ein Molecul derselben, während von den einbasischen deren zwei verlangt werden. Dann mufs aber bei den Ketonen der zweibasischen Säuren eine ringförmige Schliefsung des Complexes eintreten, während bei Ketonen einbasischer Säuren dieselbe kettenförmig ist. Z. B. würde das Verhalten der Essigsäure und der Bernsteinsäure unter den gleichen Bedingungen ausgedrückt sein durch :

$$\underbrace{\left\{\begin{array}{l}CH_3.COOH\\ \\ CH_3.COOH\end{array}\right.}_{\text{2 Mol. Essigsäure}} - (CO_2 + H_2O) = \underbrace{\begin{array}{l}CH_3\\ \quad\rangle CO\\ CH_3\end{array}}_{\text{Aceton}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{l}CH_2.COOH\\ \mid\\ CH_2.COOH\end{array}}_{\text{1 Mol. Bernsteinsäure}} - (CO_2 + H_2O) = \underbrace{\begin{array}{l}CH_2\\ \mid\rangle CO\\ CH_2\end{array}}_{\text{Keton der Bernsteinsäure.}}$$

Ein so geartetes Keton kann offenbar bei der Oxydation auch nur eine einzige aber zweibasische Säure liefern, während alle Ketone einbasischer Säuren deren zwei und zwar einbasische liefern müssen *). Vielleicht zeigt sich auch in der Folge, dafs der ganzen Gruppe dieser Ketone die Verbindungsfähigkeit mit zweifach-schwefligsauren Alkalien abgeht. Eine der eben angedeuteten Ketonformel entsprechende Structur wurde nun von Weyl, dem ich hierin vollständig beipflichte,

*) Vgl. Weyl a. a. O.

für den Campher angenommen. Er hat für diese Ansicht auch einen directen Beweis geliefert, indem er den Campher durch Jodwasserstoff in Kohlenoxyd und den Kohlenwasserstoff C_9H_{16} (Siedepunkt 135 bis 140°) zerlegte. Daneben aber beobachtete er das Auftreten zwei anderer Kohlenwasserstoffe, nämlich $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$. Er hat auch constatirt, dafs C_9H_{16} und $C_{10}H_{18}$ ungesättigte Verbindungen sind, die sich direct mit Brom vereinigen, und dafs letzterer bei der Oxydation mehrere aromatische Säuren, darunter die Uvitinsäure, liefert, demzufolge man in diesem Kohlenwasserstoff drei symmetrisch gelagerte Seitenketten anzunehmen haben würde.

Es fragt sich nun, ob es genügt, einzig diesen Kohlenwasserstoff für die Structur des Camphers in Betracht zu ziehen, oder ob man nicht eben so sehr andere berücksichtigen müsse, deren Entstehung aus dem Campher man schon längst kennt.

Diese anderen aus dem Campher erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind :

1. Mit wasserfreier Phosphorsäure :
   Cymol ($C_{10}H_{14}$) und Wasser (Delalande).
2. Mit Fünffach-Schwefelphosphor :
   Cymol ($C_{10}H_{14}$) (Pott), Cymol und kein Laurol (Landolph).
3. Mit Fünffach-Chlorphosphor :
   Es entsteht zuerst $C_{10}H_{15}Cl$, das durch Hitze unter Abgabe von Salzsäure Cymol liefert (Pfaundler, Longuinine und Lippmann).
4. Mit Chlorzink :
   Cymol ($C_{10}H_{14}$) und Wasser (Gerhardt); giebt Aceton, Benzol? Toluol, Xylol, Cumol, Cymol und Laurol (Fittig, Köbrich und Jilke), liefert neben wenig Cymol Kresol und Phenol (Rommier).
5. Mit Jodwasserstoffsäure :
   Terpilenwasserstoff ($C_{10}H_{20}$), Decylenwasserstoff ($C_{10}H_{22}$) und Amylwasserstoff (C_5H_{12}), (Berthelot); giebt C_9H_{16} und Kohlenoxyd neben $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$ (Weyl).

Hierzu ist zu bemerken :

a. Dafs das erhaltene Toluol, Xylol, Cumol, Cymol, Laurol nicht homologe Glieder derselben Structurreihe sind, denn das gefundene Xylol ist als Dimethylbenzol (1, 4), das Cumol als Trimethylbenzol (1, 2, 4), das Cymol hingegen als Methylpropylbenzol (1, 4) erkannt worden.

b. Lassen sich nach den gefundenen Oxydationsproducten die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ (Fittig) und $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{20}$ (Weyl) nicht einfach von einander ableiten; $C_{10}H_{14}$ giebt oxydirt Terephtalsäure und Essigsäure, $C_{10}H_{18}$ hingegen Uvitinsäure. Daraus folgen die Structuren :

$C . C_3H_7$
HC CH
HC CH
$C . CH_3$
$C_{10}H_{14}$

$HC . C_2H_5$
H_2C CH
CH_3HC $C . CH_3$
CH_2
$C_{10}H_{18}$

$HC . C_2H_5$
H_2C CH_2
CH_3HC $CH . CH_3$
CH_2
$C_{10}H_{20}$

II. Für das Vorhandensein der Gruppe C_3H_7 als Normalpropylgruppe liegt eine Anzahl triftiger, von Meyer u. A. entwickelter Gründe vor, auf die ich noch zurückkommen werde.

Da man ferner annehmen mufs, dafs die aus dem Campher erhaltenen Kohlenwasserstoffe auf die aus der Camphersäure erhaltenen direct beziehbar sind, so sollen hier dieselben näher verglichen werden. Dabei aber stöfst man auf Widersprüche in den Ansichten der verschiedenen Autoren. Wreden's Auffassung des Kohlenwasserstoffes C_8H_{14} als Tetrahydroisoxylol *) läfst sich zwar noch mit Weyl's Formel von $C_{10}H_{18}$ **) vereinigen, nicht aber mit Fittig's Ansicht über die Structur des Camphercymols, wie die nachstehenden Formeln zeigen :

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 1106.

**) Siehe oben.

$C.C_3H_7$ / HC CH / HC CH / $C.CH_3$ — $C_{10}H_{14}$ Camphercymol nach Fittig

$CH.CH_3$ / H_2C CH / H_2C $C.CH_3$ / CH_2 — C_8H_{14} Tetrahydroisoxylol nach Wreden.

Der Beweis für Wreden's Formel liegt wieder in dem von ihm gefundenen Oxydationsproducte der Isophtalsäure. Wenn dieser Kohlenwasserstoff auch geringe Mengen von Terephtalsäure und Essigsäure lieferte, so wären diese Producte auf die schon oben angedeutete Beimengung eines isomeren Kohlenwasserstoffes (oder vielleicht Cymol?) zurückzuführen.

III. Entscheidet man sich dafür, dafs in dem Campher der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Cymol) gewissermafsen präformirt sei und betrachtet man den letzteren mit Fittig, Dittmar und Kekulé *) als Methylpropylbenzol **) und das Propyl darin als normales, so ist, formulirt man den Campher als Keton, seine Structur nothwendig entweder

$HC.C_3H_7$ / H_2C CH_2 / H_2C CH_2 / $C=CO$ oder $C.C_3H_7$ / H_2C CH_2 / CO / H_2C CH_2 / CH

Nun hat Oppenheim ***), welcher zuletzt aus Terpentinöl Cymol darstellte (wonach das Terpentinöl Hydrocymol

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 894.

) Nach Wright's kürzlich mitgetheilter Untersuchung (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6, 455) giebt es blofs eine Varietät von Cymol, welches er als Methylpropylbenzol oder Methylisopropylbenzol ansieht.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 98.

wäre), dieses Cymol neuerdings mit einem, insofern von den früheren Erfahrungen abweichenden Resultate (mit Chromsäure) oxydirt, als er neben den schon bekannten Oxydationsproducten, der Essigsäure und Terephtalsäure, noch eine feste krystallisirte flüchtige Substanz erhielt, „die dem Campher durch Geruch und Aussehen völlig entsprach", und er sieht hierin „den ersten Fall, dafs durch Synthese Campher in hinreichender Menge erhalten worden ist, um seine Bildung durch die Analyse festzustellen."

Dafs seine Zahlen nur ungefähr übereinstimmen und er den Schmelzpunkt statt bei 175 bei 162° C. findet, schreibt er einer Verunreinigung zu. Oppenheim, der gleichfalls von der Fittig'schen Formel des Cymols ausgeht, giebt leider keine Erklärung dafür, wie durch einen Oxydationsprocefs in diese Formel die Elemente des Wassers eingeführt werden könnten, und der ganze Vorgang ist insofern ungewöhnlich, als man wohl nur annehmen könnte, er vollziehe sich nach den Gleichungen :

$$\text{I.}\quad \underbrace{C_{10}H_{14}}_{\text{Cymol}} + O_8 = \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{C_8H_6O_4}_{\text{Terephtalsäure.}} + 2\,H_2O$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{C_{10}H_{14}}_{\text{Cymol}} + H_2O = \underbrace{C_{10}H_{16}O}_{\text{Campher.}}$$

Ist aber das Cymol von der vorhin angegebenen Structur und diese hält Oppenheim, wie schon bemerkt, selbst aufrecht, so kann durch Anlagerung von H_2O doch nur ein Körper daraus entstehen, der die Gruppe OH enthält. Diese aber konnte im Campher bisher in keiner Weise nachgewiesen werden, so oft es auch schon versucht worden ist (Baubigny*), Meyer).

*) Vergleiche auch Ann. chim. et phys. [4] **19**, 265.

Es läfst sich daher weder aus theoretischen Gründen, noch nach den von diesem künstlichen Campher erhaltenen Zahlen ein Beweis für die Identität mit wirklichem Campher ableiten, und es scheint vielmehr, Oppenheim habe doch nur ein im Aeufseren dem Campher ähnliches Product unter den Händen gehabt. Es wäre ja möglich, dafs das Cymol bei Gegenwart von Säuren Wasser zu binden im Stande ist, wie das Terpentinöl, wenn es in Terpentinölhydrat übergeht.

Wenn nun auch nach dem eben Erörterten es den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt, dafs in dem Campher die Gruppe CO mit einem geschlossenen Ring von sechs Kohlenstoffatomen vereinigt ist, an welchem aufserdem noch eine Normalpropylgruppe als Seitenkette sich befindet, so ist doch vorerst der Ort nicht mit Bestimmtheit anzugeben, wo diese Gruppen CO und C_3H_7 angelagert sind. Diese Unsicherheit des Ortes überträgt sich natürlich auch auf die Formel der Camphersäure.

Bei Bildung dieser Säure geht offenbar *) die CO-Gruppe in die COOH-gruppe und die Gruppe C_3H_7 in $C_2H_4 . COOH$ über. Läfst man daher vorläufig auch die Frage der Stellung dieser Gruppen in der Camphersäure in suspenso und schreibt sie der Einfachheit wegen nur benachbart, wie ich das in der früheren Mittheilung schon gethan habe, so erhält man den Ausdruck :

Campher	Camphersäure.
CH_2	CH_2
H_2C — CC_3H_7	H_2C — $C{H \atop C_2H_4 . COOH}$
CO (Brücke zwischen CC_3H_7 und CH)	
H_2C — CH	H_2C — $C{H \atop COOH}$
CH_2	CH_2

*) Wie bei jeder Oxydation eines Ketons.

Wreden, der die Gruppirung der einzelnen Bestandtheile der Camphersäureformel noch bestimmter geben zu können glaubt, würde der von ihm gebrauchten Bezeichnung der Camphersäure als Hexahydroisoxylolbicarbonsäure gemäfs schreiben müssen :

$$C\begin{smallmatrix}CH_3\\COOH\end{smallmatrix}$$
$$H_2C \qquad CH_2$$
$$H_2C \qquad C\begin{smallmatrix}COOH\\CH_3\end{smallmatrix}$$
$$CH_2$$

Nach der **Fittig**'schen Auffassung des Cymols dagegen ergäbe sich :

$$HC\,.\,C_2H_4\,.\,COOH$$
$$H_2C \qquad CH_2$$
$$H_2C \qquad CH_2$$
$$HC\,.\,COOH$$

Man wird zugeben, dafs die Wahl einer dieser Formeln ganz davon abhängt, welchen der hier zu berücksichtigenden Gründe man für überwiegend erachtet, immer vorausgesetzt, dafs die Formel der Camphersäure ganz conform mit der des Camphers ist, und ob man für die Campherformel ihrestheils ein Cymol nach der Auffassung **Fittig**'s, oder ein Isoxylol nach der von **Wreden** voraussetzt.

Borneol. — Es steht ohne Zweifel zum Campher in derselben Beziehung, wie der Pseudopropylalkohol zum Aceton.

Campholsäure, sie ergiebt sich naturgemäfs als die Monocarbonsäure eines Propylhexylens.

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & C\begin{smallmatrix}C_3H_7\\H\end{smallmatrix} \\ H_2C & & C\begin{smallmatrix}H\\COOH\end{smallmatrix} \\ & CH_2 & \end{array}$$

Camphersäure. — Die zahlreichen Untersuchungen, welche angestellt worden sind, um sich über die Natur der Camphersäure, welche ein in mehreren Beziehungen von anderen zweibasischen Säuren abweichendes Verhalten zeigt, ein Urtheil zu bilden, haben zuletzt alle zu der Formel :

$$C_8H_{14}\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

geführt *) und nur über die Structur des Kohlenwasserstoffs C_8H_{14} gehen die Ansichten noch etwas auseinander. Dieser Kohlenwasserstoff ist keineswegs hypothetisch, sondern läfst sich in verschiedener Weise aus der Camphersäure gewinnen. Die erste Angabe über denselben macht Moitessier **), der ihn durch Destillation des camphersauren Kupfers erhielt. Nach Wreden ***) entsteht derselbe auch bei der Behandlung der Camphersäure mit Jodwasserstoff sowohl, als auch mit Salzsäure. Ferner bildet er sich nach diesem Chemiker bei der trockenen Destillation des Kalksalzes der Camphansäure ($C_{10}H_{14}O_4$), oder auch beim Erhitzen dieser Säure mit Wasser unter höherem Drucke †).

---

*) V. Meyer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 119; Wreden, diese Annalen **163**, 327.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1866, 119.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 978.

†) Daselbst **4**, 290.

Da aber Wreden auch behauptet, die Kohlenwasserstoffe C_9H_{16} (Campholen, Gille) und C_9H_{18} (Weyl) sind als C_8H_{14} und C_8H_{16} zu betrachten *), und da ferner fast die nämliche Methode, welche Gille C_9H_{16} geliefert hatte, Walter den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ gab, mithin die Angaben über das Verhältnifs der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus der Camphersäure nicht ganz übereinstimmen, so will ich, um einen schnellen Ueberblick hierüber zu ermöglichen, die bisher gemachten Angaben tabellarisch zusammenstellen.

*) Diese Annalen **163**, 327 Anmerk.

Kohlenwasserstoffe

	Walter, Ann. chim. phys. **75**, 212.	Moitessier, Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1866, 119.	Gille, Inauguraldissertation, Göttingen 1872.	
Darstellung:	Aus Camphersäureanhydrid und wasserfreier Phosphorsäure. Es entsteht Kohlensäure, Kohlenoxyd und ein Oel.	Durch trockene Destillation des camphersauren Kupfers. Es bildet sich Camphersäureanhydrid, Wasser und ein Oel.	Camphersäure mit syrupdicker Phosphorsäure giebt bei 195° viel Kohlenoxyd, etwas Kohlensäure und gelbes Oel neben Wasser. Beim Umdestilliren erhält man ein helles und dunkles Oel.	
Entsteht nach:		$C_{10}H_{14}CuO_4 = C_8H_{14} + Cu + 2\,CO_2$.	$2\,(C_{10}H_{16}O_4) = C_9H_{16} + C_6H_{10} + 5\,CO + 3\,H_2O$.	
Formel:	$C_{10}H_{16}$.	C_8H_{14}.	*helles Oel* C_9H_{16}.	*dunkles Oel* C_6H_{10}.
Aeufsere Eigenschaften:	Gelblich gefärbtes Oél, durchdringender, nicht unangen. Geruch.	Riecht nach Campher und Terpentinöl.	Farblos, l. beweglich, ang. n. Terpentinöl r.	Nicht unzersetzt destillirbar, v. aromat. Geruch.
Siedepunkt:		105°.	121 cor. 123°.	250°.
Dampfdichte:		3,984.	4,289.	
Spec. Gewicht:		0,793.	0,793.	0,889.
Oxydationsproducte:		Verharzt mit Salpetersäure; giebt mit Salzsäuregas ein schwerflüchtiges grünes Oel.	Mit Salpetersäure eine gelbe ölige Nitroverbindung; mit Salzsäure blaugrüne Flüssigkeit von campherartigem Geruch.	

aus Camphersäure.

Berthelot, Bull. soc. chim. [2] **9**, 98.	Weyl, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 94.	Wreden, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 427; **4**, 290, 570, 973; diese Annalen **162**, 323.
Camphersäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (1,60) bei 270° giebt Kohlenoxyd, Wasserstoff und ein Oel.	Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) bei 200° giebt viel Kohlensäure und Oel.	I. Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure (1,55 spec. Gew.) bei 160° giebt Hydrocamphersäure, die beim Erhitzen in Camphersäureanhydrid übergeht (1870). II. Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure (1,6 sp. Gew.) bei 150 bis 160° giebt nach zwei Tagen Mesocamphersäure, welche durch Umkrystallisiren in gewöhnliche Camphersäure übergeht (1871). III. Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure (1,7 sp. Gew.) bei 200° giebt ein Oel (C_8H_{14}). IV. Camphersäure mit Salzsäure bei 150° giebt Mesocamphersäure; bei 200° aber C_8H_{14}. V. Camphansäure ($C_{10}H_{14}O_4$) giebt mit Jodwasserstoff bei 150° C_8H_{14}.
$C_{10}H_{16}O_4 + H_4 = C_8H_{18} + CO + CO_2 + H_2O$.		$C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14} + CO + CO_2 + H_2O$.
C_8H_{18}.	C_9H_{18}.	C_8H_{14}
		Riecht nach Campher und Terpentinöl.
118 bis 120°.	115 bis 118°.	119°.
	Entsprechend der Formel C_9H_{18}.	3,75.
		0,814.
Widersteht in der Kälte der rauchenden Salpetersäure, der rauchenden Schwefelsäure und der Einwirkung des Broms.	Giebt mit Chromsäure oxydirt nach 8 Tagen bei 100° eine in schönen weifsen Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Säure, die bei höherer Temperatur schmilzt und sublimirt und unzweideutig die Kennzeichen einer aromatischen Säure trägt.	Bräunt sich an der Luft, nimmt (circa 2 Atome) Sauerstoff auf. Mit 3- bis 6-procentiger Chromsäuremischung 100 Stunden im Wasserbade behandelt „wird blofs die Hälfte oxydirt, die andere Hälfte wird nicht angegriffen, wohl aber vom Fittig'schen Oxydationsgemisch über freiem Wasser (Feuer?). Man erhält im ersten Falle (von der ersten Hälfte?) Isophtal-, Isotoluyl- und Essigsäure", dabei entweicht Kohlensäure. Ferner wurden geringe Mengen von Terephtalsäure nachgewiesen, wahrscheinlich von einem Isomeren C_8H_{14} herrührend.

Da vorerst kein Grund vorliegt, die Richtigkeit dieser Angaben (mit Ausnahme der von Walter, die einer Revision bedürftig wäre) in Zweifel zu ziehen, so mufs man aus ihnen doch wohl schliefsen, dafs die Camphersäure erstens Kohlenwasserstoffe liefern kann, die eine verschiedene Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzen,

$C_{10}H_{16}$?
C_9H_{16}
C_9H_{18}
C_8H_{14}
C_8H_{18}
C_6H_{10},

und dafs zweitens der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} in wenigstens zwei isomeren Formen bei ein und derselben Operation (Behandlung der Camphersäure mit Jodwasserstoff) auftreten kann. Wenigstens scheint Wreden's neueste Angabe nicht anders aufzufassen zu sein, dafs dieser Kohlenwasserstoff von 3- bis 6 procentiger Chromsäure nur zur Hälfte oxydirt wird, während die andere Hälfte nur von dem Fittig'schen Oxydationsgemisch angegriffen wird. Welche Oxydationsproducte in diesem zweiten Falle oder aus dieser zweiten Hälfte gebildet werden, ist aus Wreden's Mittheilung nicht klar ersichtlich, denn er führt nur an, die geringe Beimengung von Terephtalsäure rühre wahrscheinlich von der Oxydation des *isomeren* Kohlenwasserstoffs C_8H_{14} her, ohne anzugeben, welches die Hauptoxydationsproducte dieser Hälfte seien. Da drittens nach Berthelot dieselbe Methode zu dem Kohlenwasserstoff C_8H_{18} führt, der also um H_4 mehr enthält und da Wreden selbst gefunden hat, sein Kohlenwasserstoff C_8H_{14} nehme bei der Behandlung mit Jodwasserstoff noch H_2 auf und werde zu C_8H_{16} *), so mufs man annehmen, C_8H_{14} sei eine ungesättigte Verbindung, aus der sich im Versuche von

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 290.

Berthelot durch den Ueberschufs von Jodwasserstoffsäure C_8H_{18} gebildet habe. Auffallend ist hierbei, dafs für alle drei Kohlenwasserstoffe C_8H_{14}, C_8H_{16} und C_8H_{18} genau derselbe Siedepunkt (118 bis 120°) von Wreden und Berthelot gefunden wurde.

Nach alledem ist es mehr als wahrscheinlich, dafs die rohen Kohlenwasserstoffe aus der Camphersäure, wie man sie auch dargestellt haben mag, immer Gemische mehrerer Verbindungen sind, aus denen durch Destillation allein gewifs nur sehr schwer die einzelnen reinen Bestandtheile abgeschieden werden können, und dafs darum aus den Oxydationsproducten, welche dieselben liefern, keine ganz erschöpfenden Beweise für ihre Constitution hergeleitet werden können.

Ueber die Constitution von C_8H_{14} als Kern der Camphersäure betrachtet, hat man in der neueren Zeit verschiedene Ansichten vorgetragen, die in den folgenden Formeln ihren Ausdruck finden :

```
H2C — C.CH3            CH2                         CH2
 |    ||           H2C/    \C=CH3 / CH3        H2C/    \C.CH3
 |    ||           H2C\    /CH2                H2C\    //CH
H2C — C.C3H7           CH2                         CH.CH3

  Meyer*)            Hlasiwetz**)                Wreden***).
```

Die erste derselben von Meyer †) läfst die Entstehung von aromatischen Säuren nicht wohl zu und dürfte damit von einer weiteren Betrachtung ausgeschlossen sein. Die Formel von Hlasiwetz ergäbe sich aus der von ihm nach der syn-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 121.

**) Daselbst 3, 589.

***) Daselbst 5, 764.

†) In abgeänderter Schreibweise adoptirt die Formeln von Meyer auch Schorlemmer (Lehrbuch S. 372).

thetischen Beziehung des Diamylens zum Terpen Bauer's vermutheten Formel der Camphersäure. Nach den letzten Untersuchungen von Oppenheim *) über das Terpentinöl und dessen Verwandlung in Cymol, wodurch die Formel des ersteren zu

$$CH.C_3H_7$$
$$HC \quad CH_2$$
$$HC \quad CH$$
$$C.CH_3$$

wird, verliert auch diese Structur an Wahrscheinlichkeit.

Bei der Formel von Wreden, nach welcher er diesen Kohlenwasserstoff für einen der isomeren Tetrahydrodimethylbenzole hält, ist die Stellung der Seitenketten (abgesehen von dem Orte der noch vorhandenen doppelten Bindung) 1 : 3 mit Rücksicht auf die gefundene Isophtal- und Isotoluylsäure gewählt. Dabei ist schon vorausgesetzt, dafs sein Kohlenwasserstoff eine chemisch-reine unvermischte Substanz war, was nach dem Vorausgehenden nicht ganz zweifellos ist. Wenn man ferner berücksichtigt, dafs nach den bisherigen Erfahrungen bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen, welche nur Methylgruppen als Seitenketten enthalten, Essigsäure nur dann gebildet wird, wenn durch andauernde Oxydation der ganze aromatische Ring gelöst wird **), so wird man zu glauben versucht, dafs auch bei Wreden die Oxydation schon diesen tiefer eingreifenden Verlauf genommen habe und die erhaltenen Producte werden dann für die Bestimmung der Constitution viel weniger mafsgebend.

Es ist ferner klar, dafs die Constitution der Camphersäure wesentlich abhängt von der des Camphers, und der

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 94.

**) Fittig, Zeitschrift für Chemie 1866, 518; 1868, 577.

oder die aus der Camphersäure darstellbaren Kohlenwasserstoffe auf diejenigen zurückzuführen sein müssen, welche auch aus dem Campher entstehen.

So weit man sich über diese letzteren bis jetzt ein Urtheil bilden kann, ergeben sie indefs nicht diesen nothwendigen Zusammenhang, wenn man die Formel von Wreden für den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} annimmt. Einen Hauptbeweis für seine Ansicht, dafs der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} Tetrahydrodimethylbenzol sei, findet Wreden nach einer kurzen Notiz in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 1106 darin, dafs er aus diesem Kohlenwasserstoff eine Trinitroverbindung darzustellen vermochte, die er identisch mit dem Trinitroisoxylol fand. Er nimmt danach als endgültig entschieden an, die Camphersäure sei Tetrahydroisoxylolbicarbonsäure.

Wenn ich nun auch nicht glauben kann, dafs ein durchaus endgültiger Beweis für die durch diesen Namen ausgedrückte Formel der Camphersäure sich ganz nothwendig ergiebt, so bin ich doch auch der Meinung, dafs sie sich nicht weit von der Wahrheit entfernt.

Meine eigene Ansicht habe ich schon am Schlusse meiner letzten Mittheilung in einer Formel ausgedrückt, die, wenn ich sie mit jener Wreden's vergleiche, sogleich erkennen lassen wird, dafs beide eine grofse Aehnlichkeit haben. Nach dem von Wreden gebrauchten Namen würde die Stellung der Methylgruppen entsprechend der im Isoxylol 1 : 3 sein; aber auch in diesem Falle sind mehrere Stellungen der Methyl- und Carboxylgruppen zu einander möglich. Die Frage jedoch, welche von diesen Isomeren schliefslich zu wählen sei, ist eine so subtile, dafs sie sich aus den vorhandenen Thatsachen noch keineswegs beantworten läfst.

Ich wähle eine derselben zum Vergleiche mit der meinigen :

```
       CH.CH3                          CH2
H2C /      \ CH.COOH         H2C /      \ CH.C2H4.COOH
    |       |                    |       |
H2C \      / C(COOH)(CH3)    H2C \      / CH.COOH
       CH2                             CH2
```

nach Wreden — Kachler.

Die nächsten Derivate der Camphersäure haben das Gemeinsame, dafs sie um ein Atom Kohlenstoff weniger im Molecul enthalten, so die Sulfocamphylsäure $C_9H_{16}SO_6$ (durch Einwirkung von Schwefelsäure), die Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$ (durch Einwirkung von Salpetersäure) und das Phoron $C_9H_{14}O$ (durch Destillation des Kalksalzes).

Mit Zugrundelegung meiner Auffassung von der Camphersäure erklärt sich auch ganz ungezwungen die Constitution der ersten beiden Säuren, die beide aus Processen hervorgehen, welche ein Atom Kohlenstoff entweder als Kohlenoxyd oder als Kohlensäure abspalten :

$$\underbrace{C_{10}H_{16}O_4}_{\text{Camphersäure}} + H_2SO_4 = \underbrace{C_9H_{16}SO_6}_{\text{Sulfocamphylsäure}} + H_2O + CO$$

$$\underbrace{C_{10}H_{16}O_4}_{\text{Camphersäure}} + O_5 = \underbrace{C_9H_{12}O_5}_{\text{Camphoronsäure.}} + 2\,H_2O + CO_2$$

```
       CH2                             CH2
H2C /      \ CH.C2H4.COOH    H2C /      \ CH.C2H4.COOH
    |       |                    |       |
H2C \      / CH.COOH         H2C \      / CH.O.SO3H
       CH2                             CH2
```

Camphersäure — Sulfocamphylsäure

```
       CH2
H2C /      \ C.CH.OH.COOH
    |       ||
H2C \      / C.COOH
       CH2
```

Camphoronsäure.

Sulfocamphylsäure. — Sie ist unter diesen offenbar das einfachste Derivat, in ihr steht statt COOH der Camphersäure die Gruppe $O.SO_3H$. Indefs ist diese Sulfosäure von den gewöhnlichen Sulfosäuren dadurch verschieden, dafs sie den Schwefelsäurerest SO_3H durch Sauerstoff an den Kohlenstoff gebunden enthält. Daraus mag sich auch erklären, dafs bei der Umsetzung dieser Sulfosäure mit Kalihydrat keine Oxysäure entsteht, sondern der vom Kalihydrat disponibel werdende Sauerstoff Wasser bildet :

$$C_9H_{16}SO_6 = C_9H_{12}O_2 + H_2SO_3 + H_2O.$$

Ich habe schon die Absicht ausgesprochen, auf diese Säure eingehender zurückzukommen.

Camphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$. — Sie ist eine dreiatomige und zweibasische Säure und giebt mit Brom zunächst ein Additionsproduct, weil sie zwei doppeltgebundene Kohlenstoffatome enthält, und aus dieser Bromverbindung entsteht durch Umsetzung mit Wasser die Oxycamphoronsäure, deren Atomigkeit und Basicitätsverhältnifs ungeändert geblieben ist. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt die Camphoronsäure in Buttersäure und Kohlensäure nach dem Schema :

```
       CH2                        CH2
      /   \                      /   \
  H2C      C.CH.OH.COOH        CH3   CH2.COOH
   |       ||               =  ---------------  + CO2
  H2C      C.COOH              CH3   CH2.COOH
      \   /                      \   /
       CH2                        CH2
  \_______________/           \_____________/
   Camphoronsäure             2 Mol. Buttersäure.
```

Nach Versuchen von Kullhem *) verwandelt sich die sogenannte Camphresinsäure Schwanert's, von welcher ich nachgewiesen habe, dafs sie hauptsächlich aus Camphoronsäure besteht, bei lange fortgesetzter Behandlung mit concen-

---

*) Diese Annalen 163, 231.

trirter Salpetersäure in eine einbasische Nitrosäure von der Formel $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2$, welche er Dinitrohephtylsäure nennt. Diese Thatsache fügt sich vollständig den Anschauungen, welche ich hier entwickelt habe. Es entsteht nämlich aus :

$\underbrace{C_{10}H_{16}O_4}$ Camphersäure	$\underbrace{C_7H_{12}O_4}$ Pimelinsäure
$\underbrace{C_9H_{12}O_5}$ Camphoronsäure	$\underbrace{C_6H_{12}O_2}$ Hephtylsäure
$\underbrace{C_9H_{14}O}$ Phoron	$\underbrace{C_6H_{10}O_4}$ (Iso-)Adipinsäure.

Die (Iso-)Adipinsäure ist die der einbasischen Hephtylsäure $C_6H_{12}O_2$ entsprechende zweibasische Säure.

Phoron. — Die Zersetzung des camphersauren Kalks in der Hitze ist, wie ich mich neuerdings überzeugt habe, als ich den Versuch in sehr grofsem Mafsstabe ausführte, ein sehr complicirter Procefs, bei dem sich aufser dem Phoron noch eine ganze Reihe anderer Verbindungen bildet und zwar in solchen Mengen, dafs man das Phoron nicht einmal als das Hauptproduct dieser Zersetzung betrachten darf. Wenn man daher die Bildung dieses letzteren so formulirt, wie es gewöhnlich geschieht :

$$C_{10}H_{14}CaO_4 = C_9H_{14}O + CaCO_3,$$

so drückt man damit nur ziemlich willkürlich einen Theil des Processes aus, und es ist unumgänglich nothwendig, die Totalzersetzung von Neuem zu studiren, bevor man das bisher Bekannte zu Schlüssen auf die Constitution der Camphersäure verwenden kann. Dieses Studium habe ich bereits begonnen und behalte mir die Mittheilung darüber vor.

Die eben mitgetheilten Betrachtungen führen endlich zu dem Schlusse, dafs der Campher in letzter Linie das Keton einer Propylhexylenbicarbonsäure ist. Diese Säure sollte bei der Zersetzung ihres Kalksalzes in der Hitze geradezu Campher geben :

$$\underbrace{\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad\quad C\begin{smallmatrix}C_3H_7\\COOH\end{smallmatrix} \\ H_2C \quad\quad C\begin{smallmatrix}COOH\\H\end{smallmatrix} \\ CH_2 \end{array}}_{\text{Propylhexylenbicarbonsäure}} = \underbrace{\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad\quad C^{C_3H_7} \\ \quad\quad\quad > CO \\ H_2C \quad\quad C_H \\ CH_2 \end{array}}_{\text{Campher.}} + \begin{array}{c} CO_2 \\ H_2O \end{array}$$

In diesem Sinne wäre, scheint mir, eine Synthese zu versuchen, die die meiste Aussicht auf Erfolg hätte.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Ueber die isomeren Amylene aus Gährungsamylalkohol;

von *F. Flavitzky.*

In einer früheren Notiz *) sprach ich die Vermuthung aus, das Amylen könne möglicher Weise durch die Einwirkung eines so energischen Agens wie Chlorzink eine isomere Umwandlung erfahren. Um darüber Aufschlufs zu erhalten, ob das mittelst Chlorzink aus Amylalkohol bereitete Amylen noch als directes Derivat jenes Alkohols aufzufassen sei, versuchte ich den Amylalkohol durch glattere Reactionen in Amylen überzuführen.

Gährungsamylalkohol, welcher constant bei 131° siedete und ohne Rotationsvermögen war, wurde in Jodür verwandelt, und zwar durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in den siedenden Alkohol. Das so erhaltene, bei 146,5 bis 147,5° siedende Amyljodür wurde nach und nach zu einer concentrirten alkoholischen Kalilösung gegeben, welche am umgekehrten Kühler im Sieden erhalten wurde. Das Product dieser Reaction, durch Destillation aus dem Wasserbad abgeschieden, ist eine Mischung

*) Diese Annalen **165**, 158.

von Amylen und Aethylamyläther. Um den Kohlenwasserstoff zu isoliren, wurde es mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und mehrmals über Natrium rectificirt. Die Ausbeute beträgt etwa 30 pC. der berechneten Menge. Das so dargestellte Amylen besitzt einen schwachen Geruch, ähnlich dem des käuflichen Amylens; aber sein Siedepunkt, den ich hinlänglich constant fand, liegt bei 25°, also etwa 10° niedriger, als man gewöhnlich für den Siedepunkt des Amylens annimmt.

Obwohl ich diesen Kohlenwasserstoff noch nicht analysirt habe, glaube ich ihn schon jetzt als ein isomeres Amylen betrachten zu dürfen. Für die Formel C_5H_{10} spricht sowohl seine Abstammung, als auch die Menge von Brom, mit welcher er sich direct verbindet. In dieser Beziehung ergaben meine Versuche folgende Zahlen :

	I.	II.	III.	berechnet
Kohlenwasserstoff	0,981	0,541	0,801	—
Aufgenommenes Brom	2,229	1,255	1,848	—
Brom in 100 Theilen	69,14	70,59	70,20	69,57.

Mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 100° liefert dieses Amylen ein bei 85 bis 86° siedendes Chlorür, welches durch Wasser bei der Siedetemperatur leicht zersetzt wird. Man erhält so einen Alkohol, welcher unterhalb 100° siedet.

Schliefslich möchte ich einer eigenthümlichen Reaction Erwähnung thun, durch welche ein von dem obigen verschiedenes Amylen aus dem gleichen Gährungsamylalkohol zu entstehen scheint. Wird der Aethylamyläther mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt und das Product in sehr gut gekühlter Vorlage aufgefangen, so erhält man eine bei 35° siedende Flüssigkeit, die ich für Amylen halte. Zugleich entwickelt sich ein Gas, wahrscheinlich aus dem Aethylradical gebildetes Aethylen.

Diese vorläufige Notiz hat nur den Zweck, mir die Fortsetzung dieser Arbeit, die ich im Laboratorium des Herrn Prof. Butlerow ausführe, zu wahren.

Synthese des Anthracens und des Dimethylanthracens;

von *W. A. van Dorp.*

(Eingelaufen den 9. Juli 1873.)

Die Kohlenwasserstoffe, welche sich zum Anthracen verhalten wie das Toluol, Xylol u. s. w. zum Benzol, sind noch nicht bekannt. Es war wenig Hoffnung vorhanden, sie aus dem Steinkohlentheer, in dem sie wahrscheinlich enthalten sind, zu isoliren, ehe man wenigstens ihre Haupteigenschaften kannte. Indem ich mich entschlofs, zu versuchen, zu denselben zu gelangen, mufste ich synthetisch zu Werke gehen, und zwar wählte ich den Weg, der Limpricht *) zur Synthese des Anthracens geführt hatte. Bekanntlich hat dieser Chemiker durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190° einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$ und Anthracen erhalten nach der Gleichung :

$$4 C_7H_7Cl = 4 HCl + C_{14}H_{10} + C_{14}H_{14}.$$

Wenn die Reaction bei dem Xylylchlorid C_8H_9Cl analog verliefe, müfste neben einem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ auftreten :

$$4 C_8H_9Cl = 4 HCl + C_{16}H_{14} + C_{16}H_{18}.$$

Die Untersuchung der Verbindung $C_{16}H_{14}$ hatte für mich noch ein besonderes Interesse; Liebermann und ich hatten aus dem Ruficoccin **), einem Derivat des Cochenillefarbstoffs, indem wir es über erhitzten Zinkstaub leiteten, einen Kohlenwasserstoff erhalten, der, obwohl unzweifelhaft zum Anthracen in naher Beziehung stehend, doch im Verhalten gewisse Unter-

---

*) Diese Annalen 139, 307.

**) Daselbst 163, 97.

schiede zeigte. Obwohl nach unseren Versuchen wenig wahrscheinlich, blieb doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs dieser Kohlenwasserstoff ein Dimethylanthracen sei: ein Vergleich dieses Körpers mit einem auf anderem Wege gewonnenen Dimethylanthracen konnte daher zu interessanten Resultaten führen. Ich will hier gleich bemerken, dafs der aus der Cochenille erhaltene Kohlenwasserstoff und der Körper $C_{16}H_{14}$, der beim Erhitzen von Xylylchlorid mit Wasser entsteht, nicht identisch sind.

Das Studium dieser letzteren Reaction führte mich dazu, die Untersuchung weiter auszudehnen; der besseren Uebersicht wegen will ich die erhaltenen Resultate hier kurz zusammenstellen.

Es zeigte sich bald, dafs die Versuche in der Xylylreihe mit viel gröfseren Schwierigkeiten verknüpft sind, als die mit dem Benzylchlorid. Die Menge Dimethylanthracen, welche isolirt werden kann, ist sehr klein. Ich hätte die Versuche denn auch nicht weiter fortgesetzt, wenn ich nicht die merkwürdige Beobachtung gemacht hätte, dafs ein bei dieser Reaction entstehendes, niedriger als das Dimethylanthracen siedendes Oel, das freilich in reinem Zustande darzustellen mir nicht gelang, in schwacher Rothgluth unter Wasserstoffentwickelung in anscheinend dasselbe Dimethylanthracen überging, das ich direct aus dem Xylylchlorid erhalten hatte. Dieses führte mich dazu, die Versuche von Limpricht über die Bildung von Anthracen und einem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ aus Benzylchlorid zu wiederholen. Ich vermuthete nämlich, dafs dieser Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ und das Oel, von dem oben die Rede war, welches mir das Dimethylanthracen in ziemlich reichlicher Menge gegeben hatte, homolog seien, und in diesem Fall war zu erwarten, dafs der Limpricht'sche Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ in der Rothgluth unter Wasserstoffentwickelung Anthracen geben würde. Dieses hat sich be-

stätigt; dann stellte sich aber auch durch die Bildung von Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ bei der Oxydation heraus, dafs der Körper $C_{14}H_{14}$ Benzyltoluol sei, welches durch Zincke's Untersuchung *) bekannt geworden ist. Die Richtigkeit dieses Schlusses wurde dann in der Weise geprüft, dafs das nach Zincke's Verfahren dargestellte Benzyltoluol auf sein Verhalten in der Rothgluth untersucht wurde, wobei es sich ergab, dafs man auf diesem Wege leicht zu reinem Anthracen gelangen kann.

Ich wende mich jetzt zur Beschreibung meiner Versuche.

Verhalten des Xylylchlorids gegen Wasser bei 210°.

So wünschenswerth es auch gewesen wäre ein einheitliches Xylol zum Ausgangspunkt dieser Untersuchung zu wählen, so glaubte ich doch bei diesen Versuchen, welche ich, wenn die Reaction günstig verliefe, nur als vorläufige betrachtete, vom Steinkohlenthéerxylol ausgehen zu dürfen, da die Beschaffung irgendwie erheblicher Mengen einheitlichen Materials in diesem Falle sehr mühsam gewesen wäre.

Das Xylol war von Herrn Trommsdorff in Erfurt bezogen und siedete constant zwischen 136 und 139°. Bei der Oxydation lieferte es Iso- und Terephtalsäure, erstere in vorwiegender Menge.

Zur Darstellung des Xylylchlorids $C_6H_4{<}^{CH_2Cl}_{CH_3}$, das Lauth und Grimaux **) beschrieben haben, wurde trockenes Chlor an die Oberfläche von siedendem Xylol geleitet und das erhaltene Product verschiedentlich fractionirt. Das zwischen 190 und 200° Siedende bestand zum gröfsten Theil aus dem gesuchten Chlorid und wurde mit dem doppelten Volum

*) Diese Annalen **161**, 93.

) Daselbst **145, 115.

Wasser in zugeschmolzenen Röhren 12 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt. Ungefähr 800 Grm. Xylylchlorid wurden in dieser Weise verarbeitet.

In den Röhren ist nach dem Erkalten kein Druck vorhanden, während das farblose Xylylchlorid sich in ein braunes, dickflüssiges, angenehm aromatisch riechendes Oel verwandelt hat. Dieser Geruch rührt wohl von Toluylaldehyd $C_6H_4{CH_3 \atop COH}$ her, welcher der Einwirkung des Wassers auf beigemengtes $C_6H_4{CH_3 \atop CHCl_2}$ seine Entstehung verdankt. — Das Oel wurde vom Wasser getrennt und der fractionirten Destillation unterworfen. Unter 300° geht nur wenig über, dann fängt ein gelbes Oel zu destilliren an, während die Temperatur fortwährend steigt, so dafs das Thermometer entfernt werden mufs. Nach dem Oel destillirt eine gelbliche, halbfeste Masse, welche das gebildete Dimethylanthracen enthält, später gehen theerartige Producte über. Eine erhebliche Menge Kohle bleibt in der Retorte zurück.

Wie schon im Anfang erwähnt, ist die Ausbeute an Dimethylanthracen nicht grofs. Dazu ist seine Reindarstellung mit erheblichen Schwierigkeiten und grofsen Verlusten verbunden. Die besten Dienste leistet noch wiederholtes Pressen, Sublimiren im Kohlensäurestrom und Umkrystallisiren aus Eisessig.

Das Dimethylanthracen ist in seinem Aeufseren und in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Anthracen sehr ähnlich: es bildet grofse, glänzende Blätter, denen eine Gelbfärbung hartnäckig anhaftet. Der Schmelzpunkt variirte etwas bei Producten verschiedener Darstellungen, er scheint ungefähr bei 200° zu liegen. Eine Pikrinsäureverbindung zu erhalten ist mir nicht gelungen. Uebergiefst man ein Gemenge von Dimethylanthracen und Pikrinsäure mit Benzol oder absolutem

Alkohol, so färbt sich zwar die Flüssigkeit beim Erwärmen roth, beim Erkalten aber scheiden sich Kohlenwasserstoff und Pikrinsäure unverändert wieder ab. — Bei der Oxydation der in Eisessig gelösten Substanz vermittelst Chromsäure scheinen zwei chinonartige Körper zu entstehen: der eine ist in Eisessig leicht löslich, schmilzt bei 153° und sublimirt in dünnen, oft gezackten Blättchen. Er gab bei der Analyse Zahlen, welche ungefähr mit denen übereinstimmen, die das Dimethylanthrachinon verlangt *). Die andere Substanz ist in Eisessig schwer löslich, besitzt einen höheren Schmelzpunkt und sublimirt in gelben Nadeln. — Durch Verwandeln dieser Oxydationsproducte in die Sulfosäuren und nachheriges Schmelzen mit Kali ist es mir nicht gelungen, einen dem Alizarin entsprechenden Farbstoff zu erzeugen. Zwar färbt die Schmelze sich vorübergehend violett, der Farbstoff wird aber gleich wieder zerstört. — Löst man das Dimethylanthracen in Schwefelkohlenstoff und läfst langsam die berechnete Menge Brom zutröpfeln, so erhält man ein Dibromdimethylanthracen, auf das ich weiter unten zurückkomme.

Wie vorhin erwähnt geht vor dem Dimethylanthracen ein Oel über; alle Versuche, letzteres durch Destillation zu reinigen, scheiterten. Der Siedepunkt stieg von etwa 320° an allmälig bis über den Siedepunkt des Quecksilbers. Die verschiedenen Fractionen setzten beim Stehen immer von Neuem Krystalle ab, die aus Dimethylanthracen bestehen. In einer Kältemischung vermehrte sich zwar deren Menge, die Hauptmenge des Oels war aber nicht zum Erstarren zu bringen. Aufserdem liefs sich kein chlorfreies Product erhalten (gefunden wurde 1 bis 2 pC. Chlor). Insofern jedoch gaben die Analysen über die Natur des flüssigen Körpers Auf-

---

*) Gefunden 80,47 C; 5,08 H. Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2$ 81,4 C; 5,1 H.

schlufs, als sie zeigten, dafs er ein noch unreiner Kohlenwasserstoff sei. Wie das Benzylchlorid mit überhitztem Wasser neben Anthracen $C_{14}H_{10}$ einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ liefert, so scheint das Xylylchlorid in derselben Weise behandelt ganz analog neben Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ zu geben. — Bei einer Prüfung auf Chlor wurde die Beobachtung gemacht, dafs in dem aus dem Ofen ragenden Theil des mit CaO gefüllten Rohrs sich Krystalle ansetzten. Hierdurch veranlafst untersuchte ich das Verhalten des Oels in der Rothgluth: es geht dann unter Wasserstoffentwickelung gröfstentheils in einen krystallinischen Körper über. Zur besseren Vertheilung der Hitze füllt man die Röhren am Besten mit Bimsstein oder Glasscherben; eine mäfsige Rothgluth genügt für diese Reaction.

Der erhaltene feste Körper erwies sich, nachdem er durch Pressen von etwas Oel befreit und schliefslich durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt war, als identisch mit dem oben beschriebenen Dimethylanthracen, das jedoch leider nicht so scharf charakterisirt ist, um die Thatsache mit völliger Sicherheit begründen zu können. Die im nächsten Abschnitt zu beschreibenden Versuche beweisen aber die Richtigkeit dieser Ansicht.

Trotz vieler angewandten Mühe ist es mir nicht gelungen, das Dimethylanthracen ganz rein zu erhalten. Von den vielen Analysen, die ausgeführt wurden, will ich blofs die folgenden anführen: die zu 1. dienende Substanz war direct aus dem Reactionsproduct des Xylylchlorids mit überhitztem Wasser gewonnen, 2. und 3. waren Proben von Dimethylanthracen, das aus dem oben beschriebenen Oel in der Rothgluth erhalten war; die zu 3. verwandte Substanz war in der Weise gereinigt, dafs ein Product, welches 91,9 pC. Kohlenstoff und 7 pC. Wasserstoff gegeben hatte, über schwach glühenden Zinkstaub geleitet wurde.

1. 0,1865 Grm. gaben 0,6319 CO_2 und 0,1269 H_2O.

2. 0,2113 Grm. gaben 0,7179 CO_2 und 0,1294 H_2O.

3. 0,1983 Grm. gaben 0,6730 CO_2 und 0,1194 H_2O.

	Gefunden			Berechnet
	1.	2.	3.	für $C_{16}H_{14}$
C	92,41	92,66	92,56	93,2
H	7,56	6,80	6,69	6,8.

Dibromdimethylanthracen. — Löst man das Dimethylanthracen in CS_2 und läfst langsam in CS_2 gelöstes Brom zutröpfeln, so verschwindet die rothe Farbe des Broms sofort, während Bromwasserstoff entweicht. Hat man zwei Molecule Brom auf ein Molecul $C_{16}H_{14}$ angewandt, so erhält man nach dem Verdampfen des CS_2 eine gelbe krystallinische Masse, die in Benzol, Toluol, Aether und absolutem Alkohol leicht, in Spiritus etwas weniger löslich ist. Man krystallisirt das Product am Besten aus heifsem Eisessig um und erhält dann bei 154° schmelzende gelbe Nadeln, die bei der Analyse die für das Dibromdimethylanthracen geforderten Zahlen lieferten.

1. 0,2092 Grm. gaben 0,4006 CO_2 und 0,061 H_2O.

2. 0,2157 Grm. gaben mit CaO geglüht 0,2218 AgBr.

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	für $C_{16}H_{12}Br_2$
C	52,22	—	52,7
H	3,24	—	3,3
Br	—	43,76	44,0.

Wird das Dibromdimethylanthracen über glühenden Kalk geleitet, so entstehen ziemlich beträchtliche Mengen Dimethylanthracen, ganz analog dem Verhalten des Dibromanthracens, das mit CaO in einer Verbrennungsröhre geglüht bedeutende Mengen Anthracen liefert.

So unvollständig diese Angaben auch sind, so habe ich sie doch nicht zu vervollständigen gesucht, weil sich inzwischen, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, ein Weg gezeigt hat, der voraussichtlich nicht nur das Dimethylanthracen, sondern überhaupt die höheren Homologen des Anthra-

cens auf viel bequemere Art und in einem Zustande der Reinheit darzustellen erlauben wird, wie es nach der Limprichtschen Reaction wohl kaum möglich ist.

Verhalten des Benzylchlorids gegen Wasser bei 200°.

Der Grund, der mich veranlafste die Untersuchungen Limpricht's über das Verhalten des Benzylchlorids gegen überhitztes Wasser zu wiederholen, ist durch die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche angedeutet. Die merkwürdige Bildung von Dimethylanthracen aus einem flüssigen Kohlenwasserstoff, der wahrscheinlich mit dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ von Limpricht homolog war, liefs mich hoffen aus letzterem Anthracen erhalten zu können.

Bei der Ausführung der Versuche hielt ich mich genau an die von Limpricht gegebene Vorschrift: das Benzylchlorid wurde mit Wasser 8 bis 10 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt und das gebildete dickflüssige Oel dann wiederholt fractionirt.

Aufser Bittermandelöl, das wohl beigemengtem Benzolchlorid seine Entstehung verdankt, konnte ich eine bei 275 bis 280° siedende Flüssigkeit, für welche Limpricht die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$ fand, und Anthracen abscheiden, dieselben Producte also, welche Limpricht erhielt. Destillirt man noch weiter, so gehen schmierige Producte über.

Die bei 275 bis 280° siedende Fraction enthielt noch Spuren von Chlor; nach den Resultaten von Limpricht leistete ich aber auf die Reindarstellung Verzicht, um die geringe Menge Material, welche mir zu Gebote stand, zu anderen Versuchen verwenden zu können.

Leitet man diesen flüssigen Kohlenwasserstoff durch schwach rothglühende Röhren, so wird er unter Wasserstoffentwickelung in Anthracen verwandelt. Dasselbe wurde durch den Schmelzpunkt und durch die in rothen Nadeln krystalli-

sirende Pikrinsäureverbindung als solches erkannt. Ich habe es bei diesen qualitativen Reactionen bewenden lassen, weil ich mittlerweile von anderer Seite her den stricten Beweis erhielt, dafs der gebildete feste Kohlenwasserstoff wirklich Anthracen ist.

Um über die Constitution des Oels $C_{14}H_{14}$ Aufschlufs zu erlangen, wurde dasselbe mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter H_2SO_4 oxydirt; auf je 5 Grm. Kohlenwasserstoff wurden 30 Grm. Kaliumbichromat, 45 Grm. Schwefelsäure und 135 Grm. Wasser angewandt. Nach zweitägigem Kochen war eine feste, graugrüne Masse entstanden, welche auf dem Wasserbade mit verdünnter Natronlauge digerirt wurde, bis alles Ungelöste zu fein vertheiltem Chromoxyd zergangen war; aus dem Filtrat wurde die gebildete Säure durch Salzsäure gefällt. Da dieselbe noch keinen constanten Schmelzpunkt zeigte, wurde sie wiederholt aus heifsem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser umkrystallisirt, schliefslich durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in das Barytsalz übergeführt und aus der Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. Sie schmolz dann bei 193° und zeigte in ihren Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung mit der Benzoylbenzoësäure Zincke's *), nur schied sie sich aus heifsem Wasser in Nadeln ab, während Zincke sie unter denselben Umständen in Blättchen erhielt. Nach ihm liegt der Schmelzpunkt bei 194°.

Eine Analyse ergab :

0,2048 Grm. lieferten 0,5530 CO_2 und 0,0866 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$
C	73,64	74,33
H	4,70	4,42.

Es war durch diesen Versuch bewiesen, dafs der flüssige Kohlenwasserstoff Limpricht's $C_{14}H_{14}$ Benzyltoluol sei, zu

*) Diese Annalen 161, 93.

gleicher Zeit war aber auch eine interessante Eigenschaft des Benzyltoluols aufgefunden, nämlich die, mit grofser Leichtigkeit in Anthracen überzugehen.

Es mufste jetzt noch versucht werden, ob das nach Zincke's Verfahren dargestellte Benzyltoluol in der Rothgluth ebenfalls in Anthracen übergehen würde : ich lasse die bezüglichen Versuche weiter unten folgen.

Wenn die Gleichungen

$$(1)\quad 4\,C_7H_7Cl = C_{14}H_{10} + C_{14}H_{14} + 4\,HCl$$
$$(2)\quad 4\,C_8H_9Cl = C_{16}H_{14} + C_{16}H_{18} + 4\,HCl$$

auch theilweise den Verlauf der Reaction beim Erhitzen von Benzylchlorid und Xylylchlorid mit Wasser ausdrücken, so finden doch sicherlich nebenher noch andere Vorgänge statt. — Aus 400 Grm. Benzylchlorid wurden kaum 20 Grm. Benzyltoluol erhalten, während, wenn die Reaction ganz im Sinne der Gleichung (1) verlaufen wäre, die Ausbeute 140 Grm. hätte betragen sollen.

Was die anderen gebildeten Producte betrifft, so kann ich über dieselben nur eine Vermuthung äufsern, nämlich die, dafs noch unverändertes Benzylchlorid auf schon gebildetes Benzyltoluol einwirkt und zu der Bildung von Verbindungen Veranlassung giebt, deren erstes Glied die Constitution

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_2 \\ C_6H_4CH_2 \end{matrix}\right\} C_6H_3CH_3$$

besitzen würde *).

Bei der Einwirkung von überhitztem Wasser auf Xylylchlorid können ähnliche Verhältnisse eintreten.

Verhalten des Benzyltoluols in der Rothgluth.

Das zu diesen Versuchen dienende Benzyltoluol war nach der von Zincke gegebenen Vorschrift durch Erhitzen von

---

*) Vgl. die Mittheilung von Zincke (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 119) über die Nebenproducte bei der Benzylbenzoldarstellung.

Benzylchlorid mit Toluol und Zinkstaub erhalten. Wenige Destillationen genügten, ein constant zwischen 275 und 277° siedendes Product abzuscheiden, das bei der Analyse sich als rein erwies.

Leitet man dasselbe durch ein glühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr, so geht es in Anthracen über. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der diese Condensation stattfindet. Während man, um Benzol, Toluol u. s. w. in Condensationsproducte zu verwandeln im Kohlenofen eine starke Hitze geben mufs, gelingt hier die Reaction schon durch schwaches Glühen im gewöhnlichen Verbrennungsofen. Man richtet den Apparat am Besten so ein, dafs man das hintere Ende des Rohrs aufwärts biegt und mit einem Tropftrichter verbindet, während das vordere Ende abwärts gebogen wird und in eine Vorlage mündet. Die Ausbeute an Anthracen ist sehr verschieden, je nach der Länge der glühenden Schicht und je nachdem man schneller oder langsamer überleitet. Die Verkohlung ist bei nicht zu starker Hitze sehr gering. Bei meinen Versuchen schwankte die Ausbeute zwischen 6 und 16 pC. — Während der Reaction entweichen ziemlich erhebliche Mengen von Gas, das sich bei der qualitativen Prüfung als Wasserstoff erwies.

Das gebildete Anthracen ist nach dem Pressen und Umkrystallisiren aus Eisessig rein. Es zeigt den Schmelzpunkt 213°. Eine Analyse lieferte folgende Resultate :

0,1896 Grm. gaben 0,6561 CO_2 und 0,100 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
C	94,38	94,38
H	5,86	5,62.

Mit Pikrinsäure und Benzol erwärmt gab dieses Anthracen die rothen Nadeln der Anthracenpikrinsäure.

In Eisessig gelöst und mittelst Chromsäure oxydirt, wurde es mit Leichtigkeit in Anthrachinon verwandelt, das in seinen

Eigenschaften vollständig mit dem auf anderem Wege erhaltenen übereinstimmte. Der Schmelzpunkt lag, nachdem es sublimirt war, bei 275°.

0,2226 Grm. gaben 0,6532 CO_2 und 0,0776 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_2$
C	80,03	80,77
H	3,87	3,85.

Durch Ueberführen des Chinons in die Sulfosäure und Schmelzen mit Aetzkali konnte leicht die Bildung von Alizarin nachgewiesen werden.

Aufser Anthracen entstehen aus dem Benzyltoluol bei dieser Reaction keine Producte in nachweisbarer Menge. Das dem gebildeten Anthracen beigemengte Oel erweist sich bei der Destillation als Benzyltoluol, das nur noch etwas Anthracen gelöst enthält. Leitet man es von Neuem durch ein glühendes Rohr, so werden wiederum erhebliche Mengen Anthracen gebildet. Die Reaction findet also einfach nach der Gleichung

$$C_{14}H_{14} = C_{14}H_{10} + H_4$$

statt.

Diese Anthracensynthese ist dadurch von Interesse, dafs sie einen Anhalt für die Constitution des Anthracens bietet. Will man nicht zu einer molecularen Umlagerung seine Zuflucht nehmen, so ist die bisher angenommene, von Graebe und Liebermann *) aufgestellte Anthracenformel unhaltbar, insofern aus einem Körper C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3 durch einfache Wasserstoffabspaltung kein Kohlenwasserstoff von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{-}CH \\ \vert \quad\;\; \Vert \\ C_6H_4\text{-}CH \end{array}$$

entstehen kann. — Graebe und Liebermann stellten aber

*) Diese Annalen Suppl. 7, 257.

in ihrer Abhandlung noch eine zweite Constitutionsformel für das Anthracen auf, welche eben so gut wie die andere die Eigenschaften und bisher bekannten Synthesen dieses Kohlenwasserstoffs erklärt. Mit dieser nun läfst sich dessen Bildung aus Benzyltoluol leicht in Einklang bringen, wenn man nur noch annimmt, dafs dem Benzyltoluol die Constitution

```
        H
        C
      /   \\
    HC     C-CH3
    ||     |
    HC     C-CH2-C6H5
      \   //
        C
        H
```

zukommt, dafs es also als ein 1, 2-Derivat des Benzols angesehen werden kann. Man hat dann folgende Gleichung

```
   H   H                    H   H
   C = C                    C = C
  /     \                  /     \
HC       CH              HC       CH
  \\     //                \\     //
   C — C                    C — C
  /     \                  /     \
H2C      CH2      =      HC ————— CH      +  H4.
  \     /                  \     /
   C — CH                   C — C
  //     \\                //     \\
HC       CH              HC       CH
  \     /                  \     /
   C = C                    C = C
   H   H                    H   H
```

Nach dem Erscheinen der vorläufigen Mittheilung über diese Versuche *) sind viele Thatsachen bekannt geworden, welche diese Formel bestätigen **). Dahin gehören die Unter-

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 1070.

**) Ein Einwand, den man gegen dieselbe erheben könnte, wird durch Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Behr anstellte, widerlegt. Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 753.

suchungen von Fittig und Ostermayer*), von Graebe**) und von Grimm***). Da die daraus zu ziehenden Folgerungen mehrfach discutirt sind, so glaube ich mit dem Hinweis auf diese Arbeiten mich begnügen zu können.

Durch diese Versuche ist der Weg angedeutet, wie man verhältnifsmäfsig leicht zu den höheren Homologen des Anthracens wird gelangen können. Die vorhin beschriebene Bildung des Dimethylanthracens aus einem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$, der als Xylylxylol $C_6H_4{-CH_3 \atop -CH_2-C_6H_3=(CH_3)_2}$ aufzufassen ist, kann als Beweis dafür gelten.

Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeacademie, Juni 1873.

---

*) Diese Annalen **166**, 361.

) Daselbst **167, 131 und Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 63.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 506.

Ueber Cörulignon und dessen Derivate;

von *Carl Liebermann.*

(Eingelaufen den 14. Juli 1873.)

Vor einigen Jahren fand*) Herr Lettenmayer, Holzessigfabrikant in Königsbronn (Würtemberg), bei der Reinigung des Essigs eine Substanz auf, welche sich während der Fabrikation in blauschillernden Häuten an der Oberfläche der Flüssigkeit zeigt, und allmälig zu Boden sinkend einen bläulichen Absatz in den Aufbewahrungskufen des Essigs veranlafst. Eine Probe dieser Verbindung gelangte damals an das Laboratorium des Stuttgarter Polytechnikums, gerieth aber dort, sei es dafs ihre Menge zu gering oder eine augenblickliche Untersuchung unthunlich war, in Vergessenheit, nachdem Herr Geheimerath v. Fehling die charakteristische Eigenschaft der Verbindung, sich mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure zu lösen, festgestellt hatte. Diese Reaction, welche auch das von mir beschriebene Chrysochinon **) charakterisirt, veranlafste später die Herren von Fehling und V. Meyer, in der Meinung dafs möglicherweise letztere Verbindung in unreinem Zustande vorläge, mir eine Probe der blauen Substanz zukommen zu lassen. Ihre Menge genügte zwar, um zu constatiren dafs sie kein Chrysochinon sei, reichte aber zu einer eingehenderen Untersuchung durchaus nicht hin. Bei directen mit Herrn Lettenmayer angeknüpften Beziehungen war ich so glücklich, nicht allein sofort eine ansehnliche Menge der Verbindung, sondern auch die bereitwillige Zusage von demselben zu erhalten, mich im Laufe der

*) Privatmittheilung.

) Diese Annalen **158, 309.

Arbeit mit jeder zur Untersuchung nöthigen Menge Materials versehen zu wollen. Ich ergreife mit Freuden hier die Gelegenheit, den genannten Herrn für ihre freundliche Förderung meiner Zwecke meinen besten Dank zu sagen.

Die Bearbeitung des vorliegenden Gegenstandes mufste seiner Natur nach wesentlich in zwei Theile zerfallen. Zunächst handelte es sich darum, zu erfahren welcher gröfseren Körpergruppe die neue Verbindung angehört und wie sie bei der Destillation oder Reinigung des Holzessigs entsteht; in zweiter Linie war die chemische Constitution der Substanz genauer zu erforschen. Beiden Aufgaben stellte sich als Hauptschwierigkeit die Beständigkeit und fast völlige Unlöslichkeit des Ausgangsproducts einerseits und die leichte Veränderlichkeit der Derivate andererseits entgegen.

Die mir übergebene Substanz war eine blauviolette Masse, mit staubigen und sandigen Bestandtheilen untermischt und von rohem Holzessig durchtränkt. Von diesen Verunreinigungen konnte sie durch Schlämmen mit Wasser nur annähernd getrennt werden. In den üblichen Lösungsmitteln war sie so gut wie unlöslich, energischere Agentien wie Schwefelsäure oder Kali veränderten sie bald. In Wasser suspendirt zeigten ihre kleinen Theilchen lebhaftes Schillern, unter dem Mikroscop erwies sie sich als in kleinen violetten Nadeln krystallisirt. Sie war nicht unzersetzt flüchtig, verbrannte auf dem Platinblech unter Abscheidung grofser Mengen von Kohle, hinterliefs aber auch nicht unbeträchtlichen Aschenrückstand. Sie enthielt keinen Stickstoff. Sie machte zunächst den Eindruck der Lacke organischer Farbstoffe, doch sprach hiergegen der Umstand dafs sie durch Säuren nicht verändert wurde, sowie die qualitativ und quantitativ verschiedene und für einen Farblack allzu unbedeutende Asche einzelner Proben.

Cörulignon. Vor allen Dingen handelte es sich darum, ein Lösungsmittel für die Verbindung zu finden, welches sie

von den begleitenden unlöslichen Substanzen (Sand u. s. w.) zu trennen gestattete. Nach langem Suchen wurde im Phenylalkohol ein solches gefunden. Derselbe löst in der Kälte oder bei 30° *) namhafte Mengen mit schön rother Farbe auf, die dickflüssige Lösung läfst sich durch ein gewöhnliches Faltenfilter filtriren. Auf Zusatz von Alkohol oder Aether scheidet das Filtrat dunkel stahlblaue glänzende Krystallnadeln aus, die man wiederholt mit Alkohol auskochen mufs, um alles Phenol zu entfernen. Die Krystalle sind nun aschenfrei und besitzen alle Merkmale einer völlig reinen Verbindung.

Ich habe derselben, um an ihre blaue Farbe, ihr Vorkommen unter den Destillationsproducten des Holzes und endlich an ihren chinonartigen Charakter, von welchem weiter unten die Rede sein wird, zu erinnern, den Namen Cörulignon beigelegt.

Am Charakteristischsten für das Cörulignon ist seine prachtvoll kornblumenblaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure; diese Färbung ist so intensiv, dafs die kleinsten Stäubchen der Verbindung mittelst derselben erkannt werden können. Diese Färbung ist verhältnifsmäfsig beständig. Von der völlig gleichen des Chrysochinons unterscheidet sie sich dadurch, dafs man der durch Cörulignon blaugefärbten Schwefelsäure kleine Mengen Eisessig oder Wasser zusetzen kann, ohne die

*) Die Phenollösung darf nicht viel höher erwärmt werden, weil sonst unter theilweiser Entfärbung der Flüssigkeit die Substanz verändert wird.

Läfst man Cörulignon, anstatt es durch Alkohol aus der Phenollösung zu fällen, aus dieser auskrystallisiren, so erhält man lange cantharidenartig grünglänzende Nadeln. Diese sind eine Doppelverbindung von Cörulignon mit Phenol, die ich der unmöglichen Reinigung wegen zwar nicht analysirt habe; ich schliefse es aber daraus, dafs die auf Porcellan abgetropften Nadeln bei Zusatz von Alkohol unter Verlust ihrer Form vollständig zu einem violetten Pulver von Cörulignon zerfallen. Auch durch Erhitzen wird diese Doppelverbindung in ihre Bestandtheile zerlegt.

Färbung aufzuheben, während die durch Chrysochinon hervorgebrachte unter gleichen Verhältnissen sofort verschwindet. Durch Wasser läfst sich das Cörulignon nicht unverändert aus dieser Lösung fällen, bei gröfserem Zusatz und in Folge davon eintretender Erwärmung färbt sich die Flüssigkeit intensiv fuchsinroth, durch viel Wasser wird schliefslich ein brauner Niederschlag gefällt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure findet unter Wärmeentwickelung statt, die bei Anwendung etwas gröfserer Mengen Substanz und wenig Säure sehr bemerkbar wird und das Umschlagen der blauen Farbe in fuchsinroth veranläfst, während gleichzeitig der Geruch nach schwefliger Säure auftritt.

Eben so wenig beständig ist das Cörulignon den Alkalien gegenüber. Wässerige oder alkoholische Lösungen wirken schon bei gelindem Erwärmen ein. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst dunkel grasgrün und geht dann sehr schnell, bei Anwendung alkoholischen Kali's unter Abscheidung eines gelben Niederschlags, in Gelb über. Setzt man das Erhitzen bis zum Schmelzen des Kali's fort, so bleibt die geschmolzene Masse zwar gelb und anscheinend unverändert, löst man nun aber ein Körnchen der Schmelze in Wasser, so ertheilt es diesem eine intensive, aber ziemlich vergängliche Purpurfarbe.

Durch Reductionsmittel wird Cörulignon sehr bald verändert. Mit Zinkstaub und Lauge gekocht giebt es nach dem durch das Alkali veranlafsten Uebergang in Grün und Gelb eine farblose Lösung, mit Zinn und Salzsäure ein weifses Pulver. Natriumamalgam wirkt alkalischem Zinkstaub ähnlich. Ein anderes Reductionsproduct liefert mit Cörulignon gemischter Zinkstaub in der Glühhitze. Es entsteht ein öliger, allmälig und theilweise erstarrender Kohlenwasserstoff.

Schwächere Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, verdünnte Lösungen von übermangansaurem und saurem chromsaurem Kali greifen das Cörulignon nicht an, concentrirte Chromsäurelö-

sung zerstört es mit grofser Heftigkeit. Salpetersäure wirkt kräftig ein und giebt als Endproduct reine Oxalsäure.

Die Zusammensetzung des Cörulignons wird durch die Formel $C_{16}H_{16}O_6$ ausgedrückt.

Die Substanz ist aber, wie bei dem hohen Atomgewicht erklärlich, so schwer verbrennlich, dafs sie nur bei zuletzt sehr hoch gesteigerter Temperatur des Verbrennungsofens vollkommen verbrannt wird. Diefs ist Veranlassung gewesen, dafs ich bei den ersten Analysen dieser sowie der folgenden Verbindung weniger Kohlenstoff fand, und in meiner ersten Notiz *), da mir andere Anhaltspunkte fehlten, zur Aufstellung der Formel $C_{15}H_{14}O_6$ gelangte. Die hier folgende Zusammenstellung der Analysen, wie der inzwischen aufgeklärte Zusammenhang dieser Verbindung mit ihren Spaltungsproducten, sprechen aber zu Gunsten der erstgenannten Formel, während die Differenz in den procentischen Zahlen beider nur gering ist.

	Berechnet für	
	$C_{16}H_{16}O_6$	$C_{15}H_{14}O_6$
C	63,15	62,07
H	5,27	4,83

I. 0,2538 Grm. Substanz gaben 0,5710 CO_2 und 0,1199 H_2O.
II. 0,2664 Grm. Substanz gaben 0,6112 CO_2 und 0,1318 H_2O.
III. 0,2959 Grm. Substanz gaben 0,6699 CO_2 und 0,1352 H_2O.
IV. 0,2250 Grm. Substanz gaben 0,5195 CO_2 und 0,1089 H_2O.
V. 0,2276 Grm. Substanz gaben 0,5256 CO_2 und 0,1156 H_2O.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	61,84	62,57	61,74	62,93	62,96
H	5,25	5,47	5,07	5,37	5,62

I. bis III. frühere, IV. und V. spätere Analysen; II. und V. Cörulignon aus Phenol krystallisirt; I., III., IV. Cörulignon aus Hydrocörulignon.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 746.

Hydrocörulignon. Am meisten Aufschlufs über die Natur des Cörulignons gewährt die Umwandlung desselben durch Wasserstoffzufuhr. Dieser Procefs verläuft so leicht, dafs man sich der meisten Reductionsmittel in wässeriger oder alkoholischer Lösung bedienen kann. Uebergiefst man Cörulignon mit gelbem Schwefelammon, so findet die Umwandlung momentan unter Zischen und Wärmeentwickelung statt. Die hierbei eintretende starke Schwefelabscheidung ist jedoch für die Reindarstellung der neuen Verbindung lästig, und man thut daher besser, eine der weiter unten beschriebenen Methoden zu wählen. Die Anwendung alkalischer Mittel, wie Zinkstaub und Kali- oder Natriumamalgam empfiehlt sich, obwohl dieselbe Substanz erhalten wird, deshalb nicht, weil die Verbindung in Alkalien löslich ist und das Ausfällen verdünnter Lösungen mit Säure nicht ohne grofsen Verlust geschieht. Schweflige Säure bewirkt die Umwandlung erst bei höherer Temperatur im verschlossenen Rohr vollständig.

Zur Darstellung der Verbindung in gröfserem Mafsstabe habe ich mich entweder des Schwefelwasserstoffs bedient, welchen ich durch in kochendem Wasser suspendirtes Cörulignon leitete, oder der Salzsäure mit Zinkstaub, welche ich kochend in einem geräumigen Kolben auf Cörulignon habe wirken lassen. In beiden Fällen entfärbt sich letzteres ohne sich aufzulösen bald und vollständig, man braucht nur den Rückstand mit Wasser gut auszuwaschen, in kochendem Alkohol aufzunehmen und aus diesem Mittel die beim Erkalten ausfallenden Krystalle mehrmals umzukrystallisiren, um die Verbindung rein zu erhalten.

Reines Cörulignon giebt eine fast quantitative Ausbeute; auf diesem Wege wurde der Cörulignongehalt des Rohmaterials zu 80 pC. ermittelt.

Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in farblosen, gut ausgebildeten und glänzenden Prismen. Bei der Analyse ergab sie :

I. 0,2215 Grm. Substanz gaben 0,4975 CO_2 und 0,1202 H_2O.
II. 0,2244 Grm. Substanz gaben 0,5065 CO_2 und 0,1175 H_2O.
III. 0,2075 Grm. Substanz gaben 0,4745 CO_2 und 0,1110 H_2O.
IV. 0,2042 Grm. Substanz gaben 0,4693 CO_2 und 0,1135 H_2O.
V. 0,1993 Grm. Substanz gaben 0,4660 CO_2 und 0,1105 H_2O.

	Gefunden					Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{16}H_{18}O_6$	$C_{15}H_{16}O_6$
C	61,25	61,54	62,27	62,68	62,92	62,74	61,64
H	6,00	5,83	5,93	6,17	6,16	5,88	5,48

I. und II. frühere Analysen, III. bis V. bei weit stärkerer Hitze verbrannt.

Der Substanz kommt nach den Analysen die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_6$ und nicht $C_{15}H_{16}O_6$ zu, wie auch der gefundene Wasserstoffgehalt zeigt. Ihre Formel unterscheidet sich von der des Cörulignons um 2 Atome Wasserstoff, ich habe sie daher Hydrocörulignon genannt.

Sie entsteht nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{16}O_6 + H_2 = C_{16}H_{18}O_6$$

Cörulignon — Hydrocörulignon.

Das Hydrocörulignon ist in kalten Lösungsmitteln wenig, in kochenden stärker löslich. Wasser und Aether nehmen nur kleine Mengen, Schwefelkohlenstoff fast Nichts auf; aus Alkohol und Benzol krystallisirt es in derben wohlausgebildeten Formen. Aus Benzol kommen die Krystalle klein aber farblos; sucht man aus Alkohol gröfsere Individuen zu gewinnen, so bleiben dieselben zwar glänzend, werden aber allmälig kastanienbraun. Diefs rührt von einer geringen Oxydation des Hydrocörulignons zu Cörulignon her. Auch die alkoholische Lösung färbt sich allmälig an der Luft braun. Mit Wasser versetzt scheiden alkoholische Lösungen die Substanz in kleinen farblosen Nadeln ab, aus überhitztem Wasser krystallisirt sie bei 200° in zolllangen, asbestartigen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei circa 190°, läfst sich aber schwierig genau bestimmen.

Herr Prof. Rammelsberg, welcher die aus Alkohol erhaltenen Krystalle zu messen die Güte hatte, machte mir hierüber folgende Mittheilung:

„Die Krystalle sind zwei- und eingliederige Combinationen eines rhombischen Prisma's p, der auf die scharfen Kanten aufgesetzten Endfläche c und dem Flächenpaar q aus der Diagonalzone jener

$$p = a : b : \infty c$$
$$q = b : c : \infty a$$
$$c = c : \infty a : \infty b$$

	Beobachtet
pp vorn	65° ungefähr
pc	99° ungefähr
qc	144° ungefähr.

Hieraus würde

$$a : b : c = 1{,}64 : 1 : 0{,}76$$
$$o = 73^{0}4'$$

folgen.

Die Krystalle sind braunroth durchscheinend, oft tafelartig, nach c aber zu genauen Messungen nicht geeignet, weil sie meist polysynthetische Aggregate bilden und ihre Flächen nicht glänzend genug sind."

Hin und wieder krystallisiren aus Alkohol längliche Blättchen an Stelle der compacten Krystalle. Als sie isolirt umkrystallisirt wurden, gingen sie wieder in die gewöhnliche Form über. Mehrmals wurde dieser Uebergang der einen Form in die andere beobachtet.

Beim Erhitzen giebt das Hydrocörulignon ein krystallinisch erstarrendes Destillat, aber ein grofser Theil der Substanz wird gleichzeitig durch Verkohlen zerstört.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, beim Erwärmen geht diese in fuchsinroth über, indem sie dieselbe Endverbindung wie Cörulignon bildet.

Die Beziehungen des Hydrocörulignons zum Cörulignon werden sofort klar, wenn man die Wirkung oxydirender Agentien auf erstere Verbindung in's Auge fast.

Alle Oxydationsmittel führen das Hydrocörulignon sofort in Cörulignon über. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Hydrocörulignon einen Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht sofort eine intensiv rothbraune Färbung, ähnlich der von demselben Mittel in Rhodanalkalien erzeugten. Gleich darauf schillert die Flüssigkeit violett und seidenartig durch Ausscheidung hübscher, mit blofsem Auge sichtbarer Nadeln von Cörulignon. Das Eisenchlorid geht dabei, wie leicht durch Blutlaugensalz nachweisbar, in Eisenchlorür über. Verdünnte Lösungen von Chromsäure oder deren saurem Kalisalz, Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure wirken genau ebenso. Eine Lösung von salpetersaurem Silber scheidet schon in der Kälte neben den violetten Nadeln metallisches Silber ab. Setzt man zu der orangefarbigen Lösung von Hydrocörulignon in concentrirter Schwefelsäure einen Chromsäurekrystall, so tritt sogleich die blaue Schwefelsäurefärbung ein.

Auch bei längerem Stehen alkoholischer Hydrocörulignonlösungen an der Luft scheiden sich die violetten Nadeln des Cörulignons in geringer Menge ab.

Diesem Vorgang entspricht die Gleichung :

$$C_{16}H_{18}O_6 + O = C_{16}H_{16}O_6 + H_2O.$$

Das so gewonnene Cörulignon ist mit dem ursprünglichen in jeder Hinsicht identisch. Von den oben angeführten Cörulignon-Analysen beziehen sich I., III. und V. auf die in eben geschilderter Weise dargestellte Verbindung. Die Ausbeute ist fast quantitativ :

1,043 Grm. Hydrocörulignon gaben beim Fällen der essigsauren Lösung mit Eisenchlorid 0,996 Cörulignon (berechnet 1,036 Grm.) oder 96 pC. der theoretischen Menge.

Ich hatte gehofft, auf die angegebenen Eigenschaften des Hydrocörulignons ein Titrirverfahren desselben begründen zu können. Diefs wäre aus dem Grunde werthvoll, weil, obwohl sich der Analyse nach Hydrocörulignon und Cörulignon um zwei Wasserstoffe unterscheiden, der gewöhnliche Fehler der Wasserstoffbestimmung es nicht unmöglich erscheinen läfst, dafs Cörulignon nur um *ein* Wasserstoffatom ärmer, also seine (zu verdoppelnde) Formel $C_{32}H_{34}O_{12}$ wäre. Die Oxydations-(titrir)methode würde nun in dem einen oder andern Falle sehr verschiedene Zahlen geben.

Den einzelnen möglichen Methoden stellen sich aber gröfsere Hindernisse in der sehr geringen Löslichkeit des Hydrocörulignons in Wasser und in kalten Lösungsmitteln, die selbst wieder manche Reagentien ausschliefsen, entgegen; ferner der Umstand, dafs die durch Zusatz des Oxydationsmittels stark dunkel gefärbten Lösungen sich nicht wieder vollständig entfärben und dadurch die Erkennung einer Endreaction verhindern. Endlich fällt das Cörulignon für quantitative Bestimmungen viel zu langsam aus. Ich habe wiederholt Versuche mit titrirter Eisenchloridlösung angestellt, ohne diese Schwierigkeiten überwinden zu können. So habe ich mich damit begnügen müssen, auf dem entgegengesetzten Wege die Menge Schwefel zu bestimmen, welche Schwefelwasserstoff abscheidet, wenn man ihn, natürlich unter Luftabschlufs, durch in kochendem Wasser suspendirtes Cörulignon leitet.

Nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Cörulignon (?)}}{C_{32}H_{34}O_{12}} + H_2S = 2\,C_{16}H_{18}O_6 + S$$

werden 6,2 pC., dagegen nach folgender

$$\underset{\text{Cörulignon}}{C_{16}H_{16}O_6} + H_2S = C_{16}H_{18}O_6 + S$$

10,5 pC. Schwefel vom Gewicht des Cörulignons erfordert. Der farblose, aus Hydrocörulignon und Schwefel bestehende

Rückstand wurde trocken mit Schwefelkohlenstoff erschöpft, dieser filtrirt, verdunstet und der Rückstand mit wenig Alkohol extrahirt, um ihn von Spuren von Hydrocörulignon zu befreien.

14,5 Grm. Cörulignon gaben 1,5 Schwefel, entsprechend 10,7 pC., was mit dem aus der letzteren Gleichung berechneten Werthe nahe übereinstimmt.

Das Cörulignon steht daher zum Hydrocörulignon in dem Verhältnifs eines Chinons zu seinem Hydrochinon. Das angeführte Verhalten beider pafst auf's Vollkommenste zu dieser Annahme.

Technische Gewinnung des Cörulignons. — Da das Cörulignon unverändert weder für sich noch mit Dämpfen flüchtig ist, so kann es in einmal destillirtem Holzessig unmöglich als solches enthalten sein. Wegen seiner Unlöslichkeit müfste es sich aufserdem, wenn vorhanden, stets sehr bald aus demselben abscheiden, wogegen schon die Thatsache spricht, dafs es bisher von allen Essigfabrikanten übersehen worden ist. Dagegen könnte es sehr gut in seinem Hydrochinonzustande im Essig vorkommen. Hydrocörulignon ist in Essig stärker löslich als in Wasser und bei der Destillation für sich wenn auch unvollkommen, doch theilweise unzersetzt flüchtig. Directe Versuche haben gezeigt, dafs, obwohl es mit Essigsäuredämpfen bei regelmäfsiger Destillation nur in geringer Menge übergeht, bei überhitzten Retortenwänden seine Menge im Destillat bedeutend wird. Selbst sehr geringhaltige Destillate werden aber, wenn in der Fabrikation Gelegenheit zur Umwandlung in Cörulignon gegeben ist, bei der fast völligen Unlöslichkeit dieses die Ansammlung beträchtlicher Massen Cörulignon in der Fabrikation gestatten.

Ich hatte die Thatsachen so weit festgestellt, als ich beim Besuch der Lettenmayer'schen Fabrik genauer die Art der Entstehung des Cörulignons kennen lernte, welche vollständig die entwickelten Ansichten bestätigte. Ich theile hier mit

Erlaubnifs des Herrn Lettenmayer den Gang seiner Fabrikation mit.

Die aus der Destillation von Buchen- oder Birkenholz erhaltene saure wässerige Schicht wird zuerst von dem gleichzeitig entstehenden Theer durch Abhebern getrennt und dann mit Kalk neutralisirt. Ein hierbei entstehender brauner Niederschlag sowie der überschüssige feste Kalk wird abfiltrirt und aus dem Filtrat durch Destillation der Methylalkohol gewonnen, der dann für sich weiterer Reinigung unterliegt. Die rohe essigsaure Kalklösung wird, nachdem von Neuem ein brauner Absatz entfernt ist, zur Trockene gebracht und diese Masse nach Zusatz einer äquivalenten Menge Salzsäure aus einer eisernen Retorte über freiem Feuer destillirt. Die übergehende „rohe Essigsäure" wird mit geringen Mengen einer Lösung von saurem chromsaurem Kali versetzt in grofsen Kufen sich selbst überlassen, wobei sich zuerst an der Oberfläche, dann am Boden Cörulignon absetzt.

Die ersten drei Viertheile des Destillats sind säurereicher und reiner, der Cörulignon bildende Körper ist hauptsächlich im letzten Viertheil enthalten. Als nach den neuen Erfahrungen der Betrieb des Destillationsapparats mit Dampf versucht wurde, verminderte sich das Auftreten des Cörulignons bedeutend.

Nach Herrn Lettenmayer's Schätzung dürfte bei directer Feuerung die Menge des „rohen Cörulignons" ein Pfund auf zehn Centner Säure betragen, doch sind wahrscheinlich bei gesteigerter Destillationstemperatur weit gröfsere Mengen erhaltbar.

Ich habe selbst einige Versuche angestellt, um zu erfahren, ob einer bestimmten Holzart oder gewissen bekannten Bestandtheilen der Hölzer die Eigenschaft, Cörulignon zu bilden, zukommt. Dabei wurde so verfahren, dafs die durch Destillation von 1 bis 2 Pfund Substanz aus Kupferretorten

übergehende, vom Theer getrennte wässerige Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum gesättigter Bichromatlösung mehrere Tage stehen gelassen wurde. Es bildete sich, aufser bei dem Cellulosedestillat, in allen Fällen ein voluminöser dunkelbrauner Niederschlag, der nach einander mit Wasser, Alkohol und Essigsäure ausgekocht wurde. Hierin löste sich bis auf das etwa vorhandene Cörulignon Alles auf, und letzteres konnte selbst in kleinen Mengen an der charakteristischen Schwefelsäurefärbung erkannt werden.

Bei einem Vorversuch mit 2 Pfund Buchenholz konnte so ohne alle Vorsichtsmafsregeln ungefähr 1 Grm. reines Cörulignon dargestellt werden.

Die aus reiner Cellulose (schwedischem Filtrirpapier und gut gebleichtem Kattun) reichlich gewonnene Essigsäure lieferte dagegen keine Spur Cörulignon.

Ebensowenig scheint die Gerbsäure des Holzes diese Verbindung zu erzeugen. Als 1 Pfund Eichenrinde destillirt wurde, wurde nur eine zweifelhafte Spur erhalten.

Merkwürdigerweise konnte ich auch im Buchenholztheerkreosot, dessen verschiedene Fractionen „reines", „rothwerdendes" und „höchstsiedendes" ich der Güte der Herren Gebrüder Dietze in Mainz verdanke, mittelst Eisenchlorid kein Cörulignon nachweisen. Es mufs diefs, da seine Anwesenheit im Holzkreosot von vorn herein sehr wahrscheinlich ist, wohl an der Zerstörung des Hydrocörulignons durch irgend einen Reinigungsprocefs liegen. Auch die Absätze, welche Roth- und Gelbholz beim Stehen ihrer flüssigen Extracte in den Kufen bilden *), gaben bei der Destillation nichts von der gesuchten Verbindung.

*) In jüngster Zeit hat Herr E. Kopp (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, S. 447) gefunden, dafs das Destillat des Rothholzabsatzes eiu gutes Material zur Resorcindarstellung ist.

Buchenholz giebt beim Extrahiren mit Alkohol ein Harz, bei dessen Destillation ich Hydrocörulignon zu erhalten hoffte. Der Versuch blieb negativ, ist aber vielleicht mit zu geringen Mengen Substanz angestellt und bedarf der Wiederholung.

Weitere Versuche über den chemischen Charakter des Hydrocörulignons.

Ehe ich das Hydrocörulignon mittelst einfacher Reduction aus dem Cörulignon darstellen lernte, hatte ich dasselbe in einer eigenthümlichen Reaction, nämlich bei der Einwirkung von warmer Kalilauge auf Cörulignon, aufgefunden. Man erwärmt beide in einer Schale, indem man das Kali concentrirt oder Stangenkali und Wasser nimmt. Sehr bald scheidet sich unter Wärmeentwickelung ein in der Lauge unlösliches gelbes Kalisalz ab; versetzt man nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure, so erhält man einen hauptsächlich aus Hydrocörulignon bestehenden Niederschlag. Derselbe mufs wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt werden, in dessen Mutterlaugen eine andere gleichzeitig entstehende Substanz verbleibt.

Da hier durch die vom Kali veranlafste Wasserstoffzufuhr ein Reductionsproduct entsteht, so mufs offenbar gleichzeitig Sauerstoff zur Oxydation eines andern Theils der Verbindung verbraucht werden. Man hat hier wahrscheinlich einen ganz ähnlichen Vorgang, wie ihn Fritzsche beim Indigo beobachtete, welcher ihm unter gleichen Verhältnissen Indigweifs, Anthranilsäure und Isatin lieferte *). Das im Falle des Hydrocörulignons entstehende Oxydationsproduct habe ich zwar bei diesem Procefs nicht genau festgestellt, halte es aber seinen

Ich habe bei Anwendung seines Verfahrens auch aus dem Gelbholzabsatz gröfsere Mengen Resorcin darstellen können.

*) Diese Annalen **39**, 76; vgl. a. Gerhardt, Revue scient. **10**, 871.

Reactionen nach mit der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cörulignon entstehenden weiter unten beschriebenen Verbindung für identisch.

Hydrocörulignonnatrium, $C_{16}H_{16}Na_2O_6$. — Eine heifse Lösung von Hydrocörulignon in Alkohol wird durch Natriumalkoholat unter Verschwinden der alkalischen Reaction in gelblichen Flocken gefällt. Man hört mit dem Zusatz von Natriumalkoholat auf, ehe die Flüssigkeit alkalisch wird, filtrirt schnell und wascht mit warmem Alkohol gut aus. Unter dem Exsiccator wird die Substanz krystallinisch. Sie reagirt beim Befeuchten mit Alkohol neutral, durch Wasser nimmt sie sofort eine stark alkalische Reaction an. An der Luft ist sie trocken nicht sehr schnell veränderlich, feucht wird die Verbindung bald schön grün und endlich violett. Die letztere Farbe rührt von Cörulignon, die grüne wahrscheinlich von einer Art intermediären grünen Hydrochinons her.

Bei 140° getrocknet gaben 0,4223 Grm. des Natriumsalzes 0,1290 CO_3Na_2.

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}Na_2O_6$
13,26	13,20 Na.

Hydrocörulignonkalium, $C_{16}H_{16}K_2O_6$. — Der beim Fällen mit alkoholischem Kali wie oben erhaltene sehr ähnliche Niederschlag ergab beim Trocknen auf 150° :

0,3648 Grm. Substanz gaben 0,1423 K_2CO_3.

0,3441 Grm. Substanz gaben 0,1235 K_2CO_3.

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{16}K_2O_6$
K	22,05	20,28	20,42

Bei Analyse I. war die Substanz etwas zu hoch getrocknet worden, im Trockenapparat zeigte sich eine kleine Menge von Zersetzung herrührendes krystallinisches Sublimat.

Um zu erfahren, ob aufser den beiden durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatomen noch weitere Hydroxylwasserstoffe im Hydrocörulignon vorhanden seien, wurde dasselbe der Einwirkung des Essig- und Benzoësäureanhydrids unterworfen.

Diacetylhydrocörulignon, $C_{16}H_{16}(COCH_3)_2O_6$. — Bei mehrstündigem Erhitzen von Hydrocörulignon mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 170° war der Rohrinhalt in dicke, farblose Säulen verwandelt. Dieselben sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in kochendem Alkohol, aus dem sie beim Erkalten in kleinen Nadeln erhalten werden. Am besten wendet man kochenden Eisessig zum Umkrystalliren an. Der Schmelzpunkt ist nicht sehr genau bestimmbar, zwischen 217 und 225° liegend; wahrscheinlich ist letztere Zahl die richtigere. Die Analyse ergab :

0,2032 Grm. Substanz gaben 0,4560 CO_2 und 0,1000 H_2O.

0,2033 Grm. Substanz gaben 0,4577 CO_2 und 0,1040 H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{16}(COCH_3)_2O_6$
C	60,7	61,4	61,5
H	5,5	5,7	5,7.

Alkalien verändern es in der Kälte nicht, Eisenchlorid ruft weder Färbung noch Fällung hervor. Es befinden sich also in dieser Verbindung offenbar keine Phenolhydroxyle mehr.

Merkwürdigerweise geben Cörulignon und Essigsäureanhydrid dieselbe Verbindung. Es mufs auch hier die Reduction eines Theils der Verbindung auf Kosten der Oxydation eines anderen vor sich gehen. Dafs die Reaction nicht ganz glatt verläuft, zeigt schon das äufsere Ansehen der Verbindung, welche zuerst bräunlich gefärbt erhalten wird, während die aus Hydrocörulignon sogleich rein weifs ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wird auch erstere farblos; ihr Schmelzpunkt wurde immer einige Grade niedriger als bei der Verbindung aus Hydrocörulignon erhalten, worauf aber nach dem oben Angeführten kein grofses Gewicht zu legen ist.

Die Analyse lieferte dieselben Zahlen wie Diacetylhydrocörulignon.

0,2120 Grm. Substanz gaben 0,4789 CO_2 und 0,1101 H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	61,0	61,5
H	5,8	5,7.

Da auch keine Verschiedenheiten in den Reactionen gefunden wurden, mufs man beide Verbindungen wohl für identisch halten.

Da die procentischen Zahlen der verschiedenen möglichen Acetylderivate und des Hydrocörulignons nicht weit von einander abliegen, wurde die Benzoylverbindung dargestellt.

Dibenzoylhydrocörulignon, $C_{16}H_{16}(CO . C_6H_5)_2O_6$. — Man kann sich zur Darstellung dieser Verbindung des Chlorbenzoyls oder des Benzoësäureanhydrids bedienen. Mit ersterem wurde im zugeschmolzenen Rohr auf 170°, mit letzterem im offenen Kölbchen und Oelbade auf 150° erhitzt. Zur Einführung von Benzoyl scheint mir letztere Methode in vielen Fällen besonders bequem zu sein, sowohl weil man das lästige Chlorbenzoyl vermeidet, als weil sich die Reaction im Reagensglas ausführen läfst *). In beiden Fällen wird dieselbe Verbindung erhalten. Sie ist in Alkohol und selbst in kochendem Eisessig schwer löslich, wodurch man sie leicht von der Benzoësäure trennen kann. Aus Eisessig krystallisirt sie in farblosen, stark glänzenden, benzoësäureähnlichen, plattgedrückten Nadeln. Sie schmilzt bei 244°.

---

*) Insofern kann man sie selbst zu einem hübschen Vorlesungsversuch benutzen. Erhitzt man eine mit Kali farbig reagirende Hydroxylverbindung (z. B. das weiter unten beschriebene Hexaoxydiphenyl) mit Benzoësäureanhydrid, so wird es durch Kali nicht mehr gefärbt, die Färbung tritt aber beim Kochen mit Abspaltung des Benzoyls auf. — Ich habe auch andere Hydroxylverbindungen, z. B. den Erythromannit, in gleicher Weise behandelt und dabei sehr leicht Benzoylverbindungen, z. B. Tetrabenzoylerythrit $C_4H_6(CO . C_6H_5)_4O_4$ erhalten.

0,2222 Grm. Substanz gaben 0,5662 CO_2 und 0,0987 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}(C_7H_5O)_2O_6$
C	69,70	69,96
H	4,94	5,06.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs im Hydrocörulignon nicht mehr als zwei Hydroxyle enthalten sind. Ihre Wasserstoffatome werden in den beschriebenen Verbindungen durch Alkalimetall ersetzt, und ebendieselben werden beim Uebergang von Hydrocörulignon in Cörulignon fortoxydirt. Daher giebt letzteres keine Alkaliverbindung mehr.

Naturgemäfs warf sich jetzt die Frage nach der chemischen Function der übrigen vier Sauerstoffatome auf. Erst nach wiederholten Anläufen gelang es mir festzustellen, dafs dieselben Methoxylen angehörten. Hiermit war die Hauptaufgabe gelöst, da sich nun bald herausstellte, dafs der nach Wegnahme der Methyle bleibende Rest der Verbindung und somit auch das Cörulignon ein Diphenylderivat sei.

Wird Cörulignon mit Jodwasserstoffsäure und wenig rothem Phosphor im Rohr auf 170° erhitzt, so wird das zunächst entstehende Hydrocörulignon weiter verändert. Ein schwacher Druck und eigenthümlicher Geruch macht sich beim Oeffnen des Rohres geltend, die Jodwasserstoffsäure ist dunkelroth gefärbt; versetzt man sie mit Alkali im Ueberschufs, so nimmt die Lösung eine prachtvoll blauviolette Farbe an. Leider ist diese so unbeständig, dafs sie in wenigen Minuten mifsfarbig und braun wird. Da diese Veränderlichkeit offenbar auf Oxydation beruhte, so wurde nach beendetem Erhitzen die jodwasserstoffsaure Lösung, um jede Spur freien Jods zu entfernen, mit schwefliger Säure gesättigt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Dieser nahm die gesuchte Substanz auf, beim schnellen Verdunsten hinterblieb sie in grauen krystallinischen Krusten, die aber durch Umkrystallisiren aus Aether nie rein weifs erhalten werden konnten, selbst wenn alle Operationen mit möglichster Schnelligkeit und unter Luftabschlufs ausge-

führt, wurden. Schon Stäubchen der Substanz zeigten die schöne Kalireaction, die nun schon weitaus beständiger blieb.

Mit Salzsäure kann man dieselbe Reaction wie mit Jodwasserstoff hervorrufen, und erhält bei richtiger Einhaltung aller Verhältnisse die Substanz leicht rein, bei irgend einer Abweichung meist nur eine halbverkohlte Masse, deren Reinigung nicht mehr gelingt. Am besten beschickt man jedes Einschmelzrohr mit 2 Grm. Hydrocörulignon und dem sechsfachen Volumen desselben an reiner Salzsäure, und erhitzt unter schneller Erreichung der Temperatur auf 180 bis 200°, während zwei Stunden. Die erkalteten Röhren zeigen sehr starken Druck und es entweicht ein ätherisches, mit grüngesäumter Flamme brennbares Gas.

Dieses Gas ist *Chlormethyl.* Stellt man nach vollendeter Reaction die noch ungeöffneten Röhren in eine Kältemischung, so sieht man eine leichtbewegliche farblose Flüssigkeit auf der Salzsäure schwimmen. Erstere verschwindet sehr bald, wenn man das Rohr aus dem Kältegemisch nimmt und entweicht beim Oeffnen stürmisch. Das angeführte Verhalten sowie der Umstand, dafs das Gas auch nach dem Waschen mit Wasser noch mit grüngesäumter Flamme brennt, liefsen keinen Zweifel, dafs es Chlormethyl oder -äthyl sei. Zur sicheren Identificirung wurden folgende Versuche angestellt.

Die capillare Spitze der im Kältegemisch befindlichen Röhren wird unter einem Caoutchoucschlauch abgebrochen, der mit einem kurzen Kaliröhrchen zur Absorption mitgerissener Salzsäure und einem Entbindungsrohr versehen ist. Dieses taucht bis auf den Boden eines in kaltem Wasser stehenden Einschmelzrohrs, welches zu zwei Drittheilen mit Eisessig und geschmolzenem essigsaurem Natron beschickt ist. Das unmittelbar nach dem Abbrechen der Spitze entweichende Gas, welches zum Theil aus comprimirter Luft besteht, läfst man frei entweichen, dann nimmt man das Rohr aus dem

Kältegemisch. Die Entwickelung geht beim allmäligen Wärmerwerden des Rohrs ruhig vor sich, die den Eisessig durchstreichenden Gasblasen werden vollkommen absorbirt. Das Gas aus je drei bis vier Röhren wurde so in ein Rohr mit Eisessig geleitet und das letztere nach dem Zuschmelzen auf 200° erhitzt.

Je nachdem Chlormethyl oder Chloräthyl vorhanden, mufste in diesen Röhren Essigsäuremethyl- oder -äthyläther gebildet werden. Der Eisessig war vorher sorgfältig rectificirt und von beiden Aethern frei gefunden worden.

In den mit Eisessig beschickten Röhren hatten sich nach beendetem Versuch grofse Mengen Chlornatrium abgeschieden. Der flüssige Inhalt mehrerer solcher Röhren wurde fractionirt und der bis 85° siedende Antheil, welcher beide Aether (Essigsäuremethyläther siedet bei 55°, Essigsäureäthyläther bei 72,7°) enthalten mufste, wiederholt in gleicher Weise weiter behandelt. Alle Fractionen zerlegten sich dabei schliefslich in einen nahe bei 60° und in einen über 110° siedenden Theil. Ersterer ging bei nochmaliger Rectification fast vollständig zwischen 55 und 56° über. Essigsäureäthyläther war daher nicht vorhanden. Die hierdurch als Essigsäuremethyläther erkannte Substanz wurde durch eine Analyse und Dampfdichtebestimmung endgültig festgestellt.

0,4340 Grm. Substanz gaben 0,7629 CO_2 und 0,3158 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O . OCH_3$
C	47,94	48,64
H	8,08	8,10.

Bei der Dampfdichtebestimmung nach Hofmann wurden für die in der Gleichung :

$$D = \frac{p . 760\ (273 + t') \text{*)}}{0{,}0000896 . 273 . V . H}$$

*) Siehe Nacquet-Sell, Lehrbuch der organischen Chemie. Anhang.

vorkommenden Gröfsen folgende Werthe gefunden :

$$p = 0,2455$$
$$t' = 100$$
$$V = 156 \text{ CC.}$$
$$h = 747,5$$
$$h' = 25$$
$$h'' = 234,5$$
$$s = 0,745$$
$$t = 17,5$$

Gefunden	Berechnet für H = 1
36,5	37,0.

Im Ganzen wurden aus ungefähr 50 Grm. Hydrocörulignon 20 Grm. Essigsäuremethyläther erhalten. Nach der Art der Gewinnung konnte diese Menge bei weitem nicht die wirklich vorhandene sein. Hieraus wird es sehr wahrscheinlich, dafs alle vier nicht als Hydroxyle vorhandenen Sauerstoffatome des Hydrocörulignons als Oxymethyle darin enthalten sind.

Hexaoxydiphenyl, $C_{12}H_{10}O_6$. — Es bleibt uns jetzt die feste Substanz zu betrachten übrig, welche in der Reaction der Salzsäure auf Hydrocörulignon entsteht. Ihre Darstellung ist folgende : Der aus Salzsäure und dunkler krystallinischer Substanz bestehende Rohrinhalt wird rasch filtrirt, der Filterrückstand oberflächlich mit Wasser ausgespritzt, schnell auf unglasirtem Porcellan abgetropft, und aus möglichst wenig kochendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer Masse wohlausgebildeter, lebhaft silberglänzender Blätter, die oft rosettenartig gruppirt sind und beim Abfiltriren ihrer ungemeinen Dünne wegen sich so dicht aufeinander lagern, dafs die Krystallform nicht mehr erkennbar ist und sie Silberfolie nicht unähnlich sehen.

Das Filtrat und die zuerst abfiltrirte Salzsäure enthalten noch gewisse Mengen der Verbindung, die man durch Ausschütteln mit Aether gewinnt.

Die Verbindung ist, wie bereits erwähnt, mit der bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure entstehenden identisch. Sie zeigt die Reaction gegen verdünnte Kalilauge auf's Schönste. Die Farbe dieser Lösung ist jetzt rein blauviolett, ungemein intensiv und oft tagelang beständig. Sie ist in Wasser nicht gerade schwer, in Alkohol leicht löslich. Im reinen Zustand verändert sich die trockene Verbindung nicht, selbst alkoholische Lösungen halten sich monatelang an der Luft.

Die Analyse ergab folgende Werthe :

0,2755 Grm. Substanz gaben 0,5663 CO_2 und 0,1090 H_2O.

0,2225 Grm. Substanz gaben 0,4655 CO_2 und 0,0902 H_2O.

0,2230 Grm. Substanz gaben 0,4677 CO_2 und 0,0882 H_2O.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{12}H_{10}O_6$
C	56,60	57,03	57,18	57,60
H	4,39	4,49	4,39	4,00.

Die Analysen stimmen genügend mit der Formel $C_{12}H_{10}O_6$ überein ; für $C_6H_6O_3$, welche dem gefundenen Kohlenstoffgehalt etwas besser entsprechen würde, ist die Menge des ermittelten Wasserstoffs zu gering (berechnet H 4,75 pC.).

Da, wie ich weiterhin zeigen werde, die Verbindung beim Erhitzen mit Zinkstaub Diphenyl liefert, so will ich sie als Hexaoxydiphenyl bezeichnen. Die Zersetzung des Hydrocörulignons mit Salzsäure erfolgt daher gemäfs der Gleichung :

$$C_{16}H_{18}O_6 + 4\,HCl = C_{12}H_{10}O_6 + 4\,CH_3Cl$$

Hydro-cörulignon — Hexaoxy-diphenyl.

Um die Zahl der durch Säurereste vertretbaren Wasserstoffatome kennen zu lernen, wurden folgende Verbindungen dargestellt.

Acetylhexaoxydiphenyl, $C_{12}H_4(C_2H_3O)_6O_6$. — Die Verbindung ist mit Essigsäureanhydrid leicht darstellbar. Man erhält schöne farblose säulenartige Krystalle, welche mit Wasser und mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet wer-

den können. Sie schmelzen bei 145°, werden von kaltem Kali nicht verändert, beim Erwärmen damit tritt die Farbereaction des Hexaoxydiphenyls auf.

0,2387 Grm. Substanz gaben 0,4990 CO_2 und 0,0960 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_4(C_2H_3O)_6O_6$
C	57,35	57,37
H	4,46	4,37.

Die Anzahl der Acetyle läfst sich leider aus der Analyse nicht bestimmen, da Hexaoxydiphenyl mit seinen acetylirten Derivaten die gleiche procentische Zusammensetzung hat. Der Versuch, mit den Säurechloriden oder Anhydriden der Benzoë- oder der Isobuttersäure zu sicheren Ergebnissen zu gelangen, schlug fehl; zwar bilden sich die betreffenden Benzoyl- und Butyrylverbindungen, sie sind aber von dem Ueberschufs des angewandten Reagens nicht ohne Zersetzung trennbar. Sie sind fast farblose, schlecht krystallisirende Verbindungen; beim Kochen mit Wasser und Alkohol und selbst bei längerem Stehen damit zersetzen sie sich theilweise, wovon die Kalireaction Rechenschaft giebt.

Propionylhexaoxydiphenyl, $C_{12}H_4(C_3H_5O)_6O_6$. — Bei Anwendung von Propionylchlorid, welches man bei 160° einwirken liefs, konnte endlich eine reine Substanz isolirt werden, indem man das Reactionsproduct mit lauem Wasser behandelte.

Nach dem Umkrystallisiren aus Aether erscheint dieselbe in weifsen, zu Haufen gruppirten Krystallnadeln. Von Natronlauge wird sie schon bei 40° zersetzt.

0,2440 Grm. Substanz gaben 0,5450 CO_2 und 0,1280 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_4(C_3H_5O)_6O_6$
C	60,94	61,43
H	5,82	5,80.

Weiteren Aufschlufs über den Charakter der aus Hydrocörulignon und Salzsäure erhaltenen Substanz liefert die Verbindung, welche beim Erhitzen derselben mit Zinkstaub entsteht.

Obwohl Hexaoxydiphenyl für sich nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, so ist es doch so weit beständig, dafs es die für die Zinkstaubreaction nöthige Temperatur aushält. Der Versuch wurde in der gewöhnlichen Art im horizontal liegenden Verbrennungsrohr ausgeführt. Im vorderen Theil der Röhre sammelte sich in verhältnifsmäfsig reichlicher Menge ein flüssiger, bei gut geleiteter Operation vollkommen erstarrender, rothgelb gefärbter Kohlenwasserstoff. Er ist in heifsem Alkohol leicht löslich, schiefst daraus in farblosen starkglänzenden Krystallblättern an und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 70°. Diphenyl schmilzt nach Fittig bei 70,5°. Beim Erwärmen zeigt er den eigenthümlichen Geruch des Diphenyls. Ein Vergleich mit Diphenyl, das nach Pfankuch's *) Reaction durch Einwirkung von benzoësaurem Kali auf Phenolkalium erhalten war, sowie mit solchem aus Brombenzol, ergab Identität der Eigenschaften.

Bei der Analyse lieferten :

0,2028 Grm. Substanz 0,6981 CO_2 und 0,1195 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}$
C	93,89	93,51
H	6,52	6,49.

Bei der Ueberführung dieses Diphenyls in Dibromdiphenyl wurden genau die von Fittig **) angegebenen Erscheinungen beobachtet. Das gereinigte Dibromdiphenyl krystallisirte aus Alkohol in säulenartigen Nadeln, deren Schmelzpunkt übereinstimmend mit Fittig bei 164° lag und die unzersetzt destillirt werden konnten. Aus anderem Diphenyl dargestelltes Dibromdiphenyl liefs keine Unterschiede erkennen. Bei der Analyse wurde der Bromgehalt ein wenig zu hoch gefunden.

0,2095 Grm. Substanz gaben 0,2495 $AgBr_2$ und 0,0045 Ag.

0,2877 Grm. Substanz gaben 0,3955 CO_2 und 0,0586 H_2O.

---

*) Diese Reaction lieferte übrigens nur sehr mangelhafte Ausbeute.

) Diese Annalen **132, 201.

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_8Br_2$
C	45,37	—	46,15
H	2,73	—	2,57
Br	—	52,15	51,28.

Mit der Auffassung der aus Hydrocörulignon und Salzsäure erhaltenen Verbindung als Hexaoxydiphenyl stimmen ihre Eigenschaften gut überein. Sie wäre danach als die Pyrogallussäure des Diphenyls anzusehen. In reinem Zustand ist sie, fest oder gelöst, farblos. Die Färbung alkalischer Lösungen dürfte auf Oxydation durch den Sauerstoff der Luft beruhen. Wenigstens gelingt es nicht, aus der alkalischen Flüssigkeit durch Zusatz von Säuren und Ausschütteln mit Aether die reine Substanz zu gewinnen, man erhält vielmehr immer ein gelbliches verändertes Product, das im Uebrigen die Kalireaction ganz ebenso wie Hexaoxydiphenyl zeigt. Das Verhalten des Hexaoxydiphenyls erinnert lebhaft an das des Hämatoxylins, welches wir ja nach Reim's *) Versuchen als in naher Beziehung zur Pyrogallussäure stehend betrachten müssen. Auch das Hämatoxylin ist farblos und die Färbung seiner blauvioletten sehr unbeständigen Alkalilösung beruht auf Oxydation.

Einen weiteren Beweis für die auf Oxydation beruhende Färbung des Hexaoxydiphenyls finde ich in seinem Verhalten gegen alkalische Erden und verschiedene Metallsalze. Seine wässerigen Lösungen werden durch Baryt im ersten Augenblick weifs gefällt, die Flocken färben sich aber fast sofort blau. Beim Filtriren bleibt ein blauer, mit grünem Metallglanz trocknender Niederschlag auf dem Filter, der aber für die Analyse unbrauchbar ist, da auch die Waschwasser gefärbt ablaufen, von Neuem blaue Flocken absetzen und dauernd alkalisch reagiren. Ebensowenig brauchbar ist die durch Alkohol

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 329.

in violetten Flocken gefällte Kaliverbindung, sie oxydirt sich an der Luft sofort weiter.

Gegen Metallsalze zeigt eine wässerige Lösung von Hexaoxydiphenyl folgende Reactionen:

Essigsaures Blei	Grüner sehr bald schwarz werdender Niederschlag.
Essigsaures Kupfer Essigsaures Nickel Essigsaures Kobalt Essigsaurer Baryt Essigsaurer Strontian Essigsaure Magnesia	Im ersten Augenblick röthliche Färbung, die bald in Königsblau übergeht, allmälige Abscheidung blauer Flocken.
Essigsaures Cadmium Essigsaures Zink	Königsblauer Niederschlag.
Eisenchlorid	Mifsfarbig blaugrau, in concentr. Schwefelsäure orangefarben löslich.

Diese Niederschläge enthalten, soweit untersucht, stets nicht unbedeutende Mengen Metall. Sie sind wohl als Metallsalze aufzufassen. Bei ihrer Unbeständigkeit hielt ich eine weitere Untersuchung derselben für unnütz.

Das Hexaoxydiphenyl entsteht aus dem Hydrocörulignon nicht allein auf dem eben angegebenen Wege; vielmehr rührt auch die oben angeführte Färbung der Cörulignon- und Hydrocörulignon-Kalischmelze von der Bildung von Hexaoxydiphenyl her. In einem gewissen Stadium wird diese gelbe Schmelze bräunlicher und dünnflüssiger, gleichzeitig findet eine heftige, von eigenthümlichem Geruch begleitete Gasentwickelung statt. Obwohl das äufsere Ansehen der Schmelze nach Beendigung der letzteren nicht sehr verändert ist, verhält sie sich doch beim Lösen in Wasser vollkommen anders als zuvor. Während vorher eine gelbe, tritt jetzt die purpurne Färbung des Hexaoxydiphenyls in Alkalien auf. Will man dieses für sich darstellen, so darf die Schmelze nicht in Wasser gelöst, sondern mufs direct in starke Salzsäure eingetragen und die Verbindung mit Aether ausgeschüttelt werden.

In der Kalischmelze ist das Hexaoxydiphenyl selbst bei sehr hoher Temperatur auffallend beständig. Versucht man ein Ueberschmelzen herbeizuführen, um zu einem Spaltungsproduct zu gelangen, so hält sich das Hexaoxydiphenyl so lange, bis die ganze Masse unter heftiger Wasserstoffentwickelung pyrophorisch wird und verbrennt.

Der Umstand, dafs die Schmelze des Hexaoxydiphenyls nicht blau, sondern gelb ist, dürfte gleichfalls dafür sprechen, dafs die Färbung der Alkalilösungen auf Oxydation beruht.

Da Hydrocörulignon, wie oben bewiesen, methylirtes Hexaoxydiphenyl ist, so erfolgt die Bildung des letzteren in der Kalischmelze einfach durch Zerstörung der Methylgruppen durch Oxydation.

Im Laufe der Arbeit habe ich zwei weitere Verbindungen aufgefunden, welche, wie mir scheint, als Zwischenglieder vom Cörulignon zum Hexaoxydiphenyl betrachtet werden müssen. Sie entstehen beide durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Hydro- oder Cörulignon. Verreibt man letzteres in einer geräumigen Schale mit concentrirter Schwefelsäure, so geht unter Erwärmung der Masse und gleichzeitiger Bildung von schwefliger Säure die blaue Färbung in Braun über. Die Masse wird durch kaltes Wasser von Schwefelsäure befreit und der in säurearmem Wasser löslich werdende Rückstand in möglichst wenig kochendem Alkohol aufgenommen, welcher sich dadurch schwarzbraun färbt. Die in Alkohol sehr leicht lösliche Substanz krystallisirt daraus in gelben Nadeln. Ihre Reinigung ist, da auch das nächstfolgend beschriebene Product oft gleichzeitig entsteht, sehr schwierig. Mit gröfserer Reinheit wird sie bei öfterem Umkrystallisiren in Alkohol schwerer löslich. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe, ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen werden mit Eisenchlorid tief braunroth, ohne jedoch einen Niederschlag abzuscheiden, wodurch sie sich vom Hydro-

cörulignon unterscheidet. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten, welche auf ein Cörulignon stimmen, in dem ein Methyl durch Wasserstoff ersetzt ist.

0,2971 Grm. Substanz gaben 0,6707 CO_2 und 0,1345 H_2O.

0,1838 Grm. Substanz gaben 0,4162 CO_2 und 0,0890 H_2O.

0,2039 Grm. Substanz gaben 0,4621 CO_2 und 0,0103 H_2O.

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_{14}O_6$
C	61,56	61,75	61,80	62,06
H	5,02	5,37	5,05	4,83.

Eine mit Essigsäure dargestellte Acetylverbindung lieferte mit der Formel $C_{12}H_4\begin{cases}(OCH_3)_3\\(OC_2H_3O)_3\end{cases}$ übereinstimmende Resultate.

0,2465 Grm. Substanz gaben 0,5469 CO_2 und 0,1224 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_9$
C	60,55	60,29
H	5,52	5,26.

Läfst man die Einwirkung der Schwefelsäure auf Cörulignon oder Hydrocörulignon über das erste Stadium hinausgehen, oder benutzt man dabei die eben beschriebene Substanz, so wird die Schwefelsäure intensiv und schön fuchsinroth gefärbt. Am Besten läfst man die Einwirkung längere Zeit auf dem kochenden Wasserbade verlaufen. Die erkaltete schwefelsaure Lösung scheidet beim Eintragen in eine grofse Menge kalten Wassers einen rothen, schon nach einigen Augenblicken braun werdenden Niederschlag ab. Es gelingt nur sehr schwer, ihn von der Schwefelsäure ganz zu befreien, weil er um so löslicher wird, je weiter das Auswaschen fortschreitet. Er bildet ein amorphes orangefarbenes Pulver, das sich in Schwefelsäure wieder mit fuchsinrother Farbe löst.

Die geringere Anzahl der Methyle zeigt der niedrigere Kohlen- und Wasserstoffgehalt im Vergleich zu der vorhergehenden Verbindung.

0,2135 Grm. Substanz gaben 0,4690 CO_2 und 0,0908 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_6$
C	60,37	60,87
H	4,73	4,35.

Die leichte Veränderlichkeit der eben beschriebenen Substanzen erklärt unschwer, warum man dieselben im Chinon- und nicht im Hydrochinonzustand erhält. Sie trägt im Verein mit den oft verschiedenen Producten der Reaction die Schuld, dafs die beiden zuletzt beschriebenen Verbindungen weniger sicher als die vorhergehenden untersucht werden konnten.

Die Abscheidung der Methyle aus den Methoxylgruppen durch Schwefelsäure oder Salzsäure, welche ähnliche Verbindungen liefert, erinnert an die von Armstrong *) beobachtete Bildung von gewöhnlicher Sulfanilsäure aus Aethylanilin und Schwefelsäure, wobei das Aethyl, oder an die neuerdings wieder von Lauth **) hervorgehobene Umwandlung von Methylanilin in Anilin durch Salzsäure, wobei Methyl durch Wasserstoff ersetzt wird.

Einen sicheren Beweis dafür, dafs die eben beschriebenen Substanzen als Mittelglieder zwischen Cörulignon und Hexaoxydiphenyl aufzufassen seien, würde die Ueberführung derselben in Hexaoxydiphenyl geben. In der Kalischmelze gelingt diese schon deshalb nicht, weil die Verbindungen vor Erreichung der Zersetzungstemperatur oxydirt werden. Mit Salzsäure im Rohr bilden sie Chlormethyl, aber auch hier ist es mir nur in seltenen Fällen gelungen, die Hexaoxydiphenylreaction zu erhalten, weil fast immer Verkohlung eintrat. Da auch die Darstellung des Hexaoxydiphenyls difficiler Natur ist und nur bei Einhaltung der richtigen Bedingungen gelingt, so

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 663.

**) Compt. rend. 76, 1209.

ist es möglich, dafs bei erneuten Versuchen, wozu es mir bisher an geeignetem Material gebrach, diese Verhältnisse besser aufgeklärt werden. Bis dahin bleibt die aus den Analysen abgeleitete Natur der beiden letzten Verbindungen hypothetisch.

Theoretische Betrachtung.

Die rationelle Formel für das Cörulignon läfst sich nach den Resultaten obiger Versuche, welche im Wesentlichen einen Abbau der Verbindung auf bekannte Theile bezweckten, leicht aufstellen. Da sich das Hexaoxydiphenyl vom Diphenyl ableitet, so besitzt dasselbe wahrscheinlich wie die meisten Diphenylderivate eine gleiche Vertheilung der substituirenden Gruppen auf beide Benzolkerne und daher die Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OH)_3 \\ | \\ C_6H_2(OH)_3 \end{array}$$

Hexaoxydiphenyl.

Im Hydrocörulignon sind vier Wasserstoffe, welche Hydroxylen angehören, durch Methyle ersetzt, was zur Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_2{\begin{array}{l}(OCH_3)_2 \\ \backslash OH\end{array}} \\ | \\ C_6H_2{\begin{array}{l}/OH \\ (OCH_3)_2\end{array}} \end{array}$$

Hydrocörulignon

führt. Dem entsprechend werden zwei Wasserstoffatome dieser Verbindung durch Alkalimetall oder Säurereste ersetzt :

$$\begin{array}{l} C_6H_2{\begin{array}{l}(OCH_3)_2 \\ \backslash OK\end{array}} \\ | \\ C_6H_2{\begin{array}{l}/OK \\ (OCH_3)_2\end{array}} \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_2{\begin{array}{l}(OCH_3)_2 \\ \backslash O.CO.C_6H_5\end{array}} \\ | \\ C_6H_2{\begin{array}{l}/O.CO.C_6H_5 \\ (OCH_3)_2\end{array}} \end{array}$$

Hydrocörulignon-kalium — Benzoylhydro-cörulignon.

Die Hydroxyle, an welchen sich diese Wasserstoffatome befinden, stehen in solcher Stellung zu einander, dafs sie leicht unter Verlust von Wasserstoff in die Chinongruppe übergehen können, wodurch

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3)_2 \\ | \qquad \rangle O \\ | \qquad \rangle O \\ C_6H_2(OCH_3)_2 \end{array}$$

Cörulignon

entsteht.

Die chinonartige Natur des Cörulignons zeigt sich aufser bei den im speciellen Theil angeführten Reactionen auch in der, von Wichelhaus*) aufgefundenen, den Chinonen eigenthümlichen oxydirenden Wirkung. Erwärmt man es mit Pyrogallussäurelösung, so bildet es zwar kein Cörulignonpyrogallochinon, aber leicht durch Oxydation der Pyrogallussäure Purpurogallin, indem es selbst in Hydrocörulignon übergeht.

Den synthdtischen Aufbau der hier beschriebenen Verbindungen vom Diphenyl aus habe ich bisher nicht versucht; die künstliche Darstellung von Hydrocörulignon aus Hexaoxydiphenyl ist mir trotz wiederholter Versuche nicht geglückt.

Schliefslich sage ich Herrn Dr. Delbrück, der mich bei Ausführung dieser Arbeit unterstützte, hiermit meinen besten Dank.

Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeacademie.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 846.

Ueber Pentabromresorcin und Pentabromorcin;

von *C. Liebermann* und *Aug. Dittler*.

(Eingelaufen den 14. Juli 1873.)

(Hierzu Tafel I.)

Die Einwirkung der Halogene auf Resorcin und sein nächsthöheres Homologes ist von Schunk, Stenhouse, Gerhardt und Laurent, Hesse, de Luynes, Hlasiwetz und Barth und von Lamparter studirt worden und hat die normalen Substitutionsproducte dieser Verbindungen geliefert. Dagegen hat in jüngster Zeit Stenhouse *) unter dem Namen *Pentabromorcin*, *Pentachlororcin*, *Pentabrom-* und *Pentachlorresorcin* eine Anzahl bei der gleichen Einwirkung entstehender Substanzen beschrieben, welche sich den bisher bekannten Substitutionsproducten schon deshalb nicht an die Seite stellen lassen, weil in ihnen mehr Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom ersetzt sind, als sich nach der üblichen Benzolhypothese im aromatischen Kern befinden. Wollte man bei den bezüglichen Orcinverbindungen einwenden, dafs gleichzeitig mit dem aromatischen auch Wasserstoff des Methyls durch Halogen ersetzt sei, so fällt doch dieser Einwurf bei denen des Resorcins fort, und endlich lehrt der oberflächlichste Blick auf die äufseren Eigenschaften aller vier genannten Substanzen, dafs sie ohne Zweifel einer und derselben Klasse von Verbindungen angehören.

Stenhouse **) selbst hat die Eigenthümlichkeit dieser Verbindungen in ähnlicher Weise hervorgehoben, ja sie schei-

---

*) Diese Annalen **168**, 174.

) Daselbst **168, 184.

nen ihm „mit Kekulé's Ansicht von der Constitution der Orcine nicht in Einklang zu bringen. Kekulé betrachtet diese als Bihydroxylderivate des Benzols; bei der Bildung des Pentabromresorcins werden aber offenbar fünf Wasserstoffatome des Resorcins direct durch Brom ersetzt, und eines dieser Wasserstoffatome müfste doch nach Kekulé's Ansicht als Hydroxyl vorhanden sein.“ Hesse *) ist durch die Unregelmäfsigkeit dieser Verbindungen sogar zur Aufstellung einer neuen Hypothese über die Constitution der drei bisher als Bihydroxylderivate des Benzols betrachteten Verbindungen veranlafst worden. Bei consequenter Durchführung seiner Anschauungsweise, welche wir hier nicht näher besprechen können, liefsen sich zwar Stenhouse's Verbindungen leicht erklären, es müfsten aber fast sämmtliche aromatische Substanzen anders als bisher aufgefafst werden, und dennoch bliebe der Uebergang der einen in die andere, z. B. die Umwandlung der Jodphenole oder der Phenolsulfosäuren beim Schmelzen mit Kali gerade in die Verbindungen, deren Aufklärung Hesse zunächst anstrebte, völlig unverständlich.

Beim Beginn unserer Untersuchung, über welche wir bereits in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **) eine kurze Mittheilung gemacht haben, leitete uns der Gedanke, dafs man es hier mit der Klasse der Additionsproducte angehörenden Körpern zu thun haben möchte. Dürfte man z. B. für das Pentabromresorcin die Zusammensetzung $C_6H_3Br_5O_2$ statt $C_6HBr_5O_2$ annehmen, welche sich nur durch das Plus zweier Wasserstoffe unterscheidet, so würde sich diese Verbindung als ein mit einem Molecule Brom zu einem Additionsproduct zusammengetretenes Tribromresorcin, $C_6HBr(OH)_2Br_2$, einer Reihe länger bekannter Verbin-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 1022.

) Daselbst **5, 1090.

dungen anschliefsen und in derselben Art sich auch die übrigen Pentaverbindungen erklären lassen. Für diese Ansicht sprechen nicht allein die äufseren Eigenschaften der von Stenhouse beschriebenen Substanzen : das den meisten Halogenadditionsproducten eigene Auftreten in gröfseren, derben Krystallen; der hohe Grad von Löslichkeit und der verhältnifsmäfsig niedrige Schmelzpunkt der Pentaverbindungen, sondern auch chemische Reactionen derselben. So geht Pentachlororcin nach Stenhouse's Angaben mit Jodwasserstoffsäure schon bei 100° unter Abscheidung von Jod in Trichlororcin, Pentabromorcin schon mit einer Jodwasserstofflösung von nur 1 pC. Jodgehalt in Tribromorcin und eben so Pentabromresorcin in Tribromresorcin über. Beim Kochen von Pentachlororcin mit Wasser wird, neben einem im Geruch an Chlorpikrin erinnernden Körper, Trichlororcin gebildet. Endlich hat Stenhouse, als er Orcin durch unterchlorigsauren Kalk und Salzsäure in Pentachlororcin überzuführen suchte, eine krystallinische Substanz erhalten, welche noch die Elemente der unterchlorigen Säure mehr als Pentachlororcin enthielt, und welche er selbst als Unterchlorigsäure-Pentachlororcin, also offenbar als Additionsproduct auffafst.

Gegen unsere Auffassung der Stenhouse'schen Verbindung sprechen jedoch zum Theil die von diesem angeführten Analysen. Zwar ist der Unterschied der nach beiderlei Formeln berechneten procentischen Zusammensetzung für Chlor, Brom und Kohlenstoff so gering, dafs er als innerhalb der Grenzen des gewöhnlichen Analysenfehlers liegend betrachtet werden kann; er wird aber für den Wasserstoff bedeutender (ungefähr 0,7 pC.), und würde, falls unsere Formel die richtige wäre, in drei unter anderen von Stenhouse ausgeführten Wasserstoffbestimmungen um circa 0,5 pC. Wasserstoff *zu wenig* gefunden worden sein, während

der gewöhnliche Fehler bei der Wasserstoffbestimmung bekanntlich nach der entgegengesetzten Richtung liegt.

Unsere weitere Untersuchung hat denn auch zu dem Resultat geführt, dafs die von Stenhouse gegebene Zusammensetzung seiner neuen Verbindungen vollkommen richtig ist. Nichtsdestoweniger haben neue von uns aufgefundene Reactionen, z. B. die leichte Bromabspaltung aus den Bromverbindungen, den Charakter dieser Substanzen als Additionsproducte aufs Entschiedenste bestätigt. Wir haben daher eine neue Anschauungsweise für diese Verbindungen geltend gemacht, welche nach Mittheilung des Thatsächlichen zu besprechen sein wird.

Das Pentabromorcin und -resorcin, sowie die Pentachlorverbindungen wurden genau nach der Vorschrift von Stenhouse dargestellt. Sie bilden prachtvolle, oft halbzöllige, wasserklare und sehr flächenreiche Krystalle von eigenthümlichem Geruch, die beim längeren Liegen trübe werden. Die Eigenschaften stimmten völlig mit den von Stenhouse angegebenen überein; wir lassen hier die gütigst von Herrn Prof. Rammelsberg ausgeführten Krystallmessungen folgen.

Taf. I, Fig. 3 bis 7.

Pentabromorcin.

Blafsgelbe Krystalle.

Combinationen des *eingliedrigen* Systems von den Flächen :

$o'' = a' : b : c$

$o''' = a' : b' : c$

$s = a' : {}^1/_3 b' : c$

$p = a : b : \infty c$

$p' = a : b' : \infty c$

${}^2q = b : 2c : \infty a$

${}^2q' = b' : 2c \infty a$

$b = b : \infty v : \infty c$

$c = c : \infty a : \infty b.$

Siehe Durchschnitt Fig. 3.

Beobachtete Winkel :

pp′	= 133°30′	pc	= (110°45′)	sp	= 128°20′
pb	= 116 45	co‴	= 118 25	s²q′	= 139 10
p′b	= 109 45	o‴p	= 130 50	sb′	= 138 18
bc	= 89 30	p′c	= 110 12	so‴	= 137 40
b²q	= (129 45)	co″	= 119 5	so″	= 105 12
²qc	= 139 45	o″p′	= (130 43)		
b′²q′	= (132 5)	o″o‴	= 106 0		
²q′c	= 138 25	o″b	= 115 30		
²q²q′	= (98 10)	o‴b′	= 115 50.		

(Die eingeklammerten Werthe sind berechnet.)

Die Krystalle zeigen in der Regel nicht alle Flächen (siehe Fig. 4 und 5).

Mitunter sind sie nach der ersten Kantenzone p′c prismatisch verlängert (Fig. 6 und 7).

Die Flächen sind glänzend, nur b, auf welcher sie aufgewachsen sind, ist matt und gekrümmt. Die o und s sind häufig sehr schmal.

Pentabromresorcin.

Gelbrothe Krystalle.

Viergliedrig, Combinationen eines Quadratoctaëders o mit der Endfläche c und dem zweiten Prisma a.

o = a : a : c

a = a : ∞a : ∞c

c = c : ∞a : ∞a.

		Berechnet	Beobachtet
o Endkante	=	98°58′	98°58′
o Seitenkante	=	133 30	133 30
oc	=	—	*113 15
oa	=	130 31	130.

Hieraus folgt :

a : c = 1 : 1,6458 = 0,6076 : 1.

Die Krystalle sind glänzend, durchsichtig und von muscheligem Bruch; die a sind klein und unvollzählig oder fehlen.

Aufsuchung der Formel für Pentabromresorcin. — Pentabromresorcin wird dargestellt, indem man eine wässerige Resorcinlösung mit Bromwasser zusammenbringt; das entstehende Product ist in Wasser so gut wie unlöslich. Da uns vorläufige Versuche gezeigt hatten, dafs diese Reaction

sehr glatt verläuft, so versuchten wir durch quantitative Verfolgung derselben festzustellen, ob dem Pentabromresorcin die Formel $C_6HBr_5O_2$ oder $C_6H_3Br_5O_2$ zukomme, worüber, wie oben angedeutet, die Analyse nur schwer entscheiden läfst. Besitzt nämlich die aus dem Resorcin entstehende Verbindung die erstere Formel, so sind offenbar aus dem Resorcin fünf Wasserstoffatome als Bromwasserstoffsäure herausgenommen worden und fünf Bromatome eingetreten. Auf ein Molecul Resorcin müfsten also fünf Molecule Brom verbraucht und fünf Molecule Bromwasserstoff gebildet worden sein. Kommt ihr aber die zweite Formel zu, so sind nur drei Wasserstoffatome des Resorcins als Bromwasserstoff ausgetreten und im Ganzen zur Bildung der Verbindung vier Molecule Brom nöthig. Bestimmt man daher neben dem Gewicht des Resorcins die verbrauchte Brom- und die erzeugte Bromwasserstoffmenge, so müssen die für beide Verbindungen weit aus einander liegenden Zahlen sicheren Aufschlufs über deren Zusammensetzung geben. Die Bestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt. Die mit gewogenen Mengen Resorcin hergestellte Resorcinlösung wurde in einem Stöpselglase mit einer genau bestimmten Quantität reinen und trockenen Broms *), mehr als zur Bildung der Verbindung hinreicht, zusammengebracht. Nach vollendeter Bildung des Niederschlags wurde die überstehende Flüssigkeit in einen Literkolben abdecantirt, der Niederschlag mit Wasser nachgewaschen, die Waschwasser mit der ersten Flüssigkeit vereinigt und das Volum der gesammten Flüssigkeit durch Wasserzusatz auf ein Liter gebracht. In abgemessenen Flüssigkeitsmengen wurde darauf das unangegriffene Brom nach Einleiten von schwefliger Säure als Schwefelsäure bestimmt, andererseits ebenfalls nach Umwand-

*) Dasselbe wird in einer zugeschmolzenen Kugel abgewogen und nach Beschickung des Stöpselglases in diesem zertrümmert.

lung des freien Broms in Bromwasserstoff die Gesammtmenge des letzteren als AgBr gewogen.

Versuch : 4,1574 Grm. Resorcin wurden mit 30,2355 Brom zusammengebracht und nach der Einwirkung das von überschüssigem Brom gelb gefärbte Filtrat auf 1000 CC. verdünnt; 300 CC. desselben mit SO_2 entfärbt, der Ueberschufs der schwefligen Säure durch Kochen am Bunsen'schen Ventil entfernt, gaben bei der Fällung mit $BaCl_2$ = 0,2802 $BaSO_4$.

1000 CC. der Lösung enthielten also 0,64 Grm. freies Brom.

50 CC. der Lösung mit SO_2 entfärbt, nach Zusatz von $AgNO_3$-Lösung und Salpetersäure am Bunsen'schen Ventil gekocht, gaben

a) 1,8347 Grm. AgBr
b) 1,8322 „ „

1000 CC. enthielten also 15,56 Grm. Brom als freies Brom plus Bromwasserstoffsäure.

Hieraus berechnet sich :

Verbrauchtes Brom	30,2355	— 0,64 Grm.	=	29,5955	Br.
Erzeugter Bromwasserstoff	15,56	— 0,64 „	=	14,92	HBr.

Es ist also genau die Hälfte des Broms in Bromwasserstoffsäure verwandelt worden, wie es die Formel $C_6HBr_5O_2$ für das Pentabromresorcin verlangt.

Auf 4,1574 Grm. (die angewandte Menge) Resorcin

	berechnet sich nach der Formel		
	$C_6H_3Br_5O_2$	$C_6HBr_5O_2$	Gefunden
Verbrauchtes Brom	24,19	30,23	29,60
Erzeugter Bromwasserstoff	9,18	15,30	14,92.

Hierdurch ist offenbar die schon von Stenhouse aufgestellte Formel $C_6HBr_5O_2$ auf indirectem Wege vollständig scharf bewiesen und die Formel $C_6H_3Br_5O_2$ ausgeschlossen.

Wir haben oben angeführt, dafs die leichte Abspaltung von Brom dennoch das Pentabromresorcin als Additionsproduct kennzeichnet. Wir wollen zur weiteren Begründung dieser Ansicht hier nur noch folgende Beobachtungen anführen. Löst man fast farbloses Pentabromresorcin in kaltem Alkohol, so ist die Lösung gelb, wie von ausgeschiedenem Brom; verdünnt man nun mit wässeriger Jodkaliumlösung und setzt dann Schwefelkohlenstoff hinzu, so färbt sich dieser

sofort purpurn von ausgeschiedenem Jod. Tröpfelt man zu einer verdünnten alkoholischen Lösung von Pentabromresorcin eine solche von salpetersaurem Silber, so scheidet sich in der Kälte Bromsilber ab. Erhitzt man trockenes Pentabromresorcin etwas über seinen Schmelzpunkt, so entwickeln sich reichlich Bromdämpfe.

Dieselben Reactionen zeigt auch das Pentabromorcin.

Wir versuchten nun die Menge Brom festzustellen, welche bei Zusatz von Silberlösung sich als AgBr abscheidet. Kalte alkoholische Lösungen wurden mit $AgNO_3$ versetzt und zum Klarwerden der Flüssigkeit 24 Stunden stehen gelassen.

0,2516 Grm. Substanz ergaben 0,2130 AgBr.

Gefunden	Berechnet für Abspaltung eines Moleculs Brom aus 1 Molecul Pentabromresorcin
36,00	31,68.

Obgleich wesentlich ein Molecul Brom abgespalten wird, werden durch die vorhandene grofse Zahl saurer Gruppen auch geringe Mengen des substituirten Broms durch Silber fällbar. Mehrere weitere Analysen führten zu ähnlichen Zahlen.

Weit schärfere Resultate liefert die Reaction, welche beim *Erwärmen* des Pentabromresorcins eintritt. Da es sich darum handelte, zu erfahren, ob aufser der Brom- nicht auch eine Bromwasserstoffabspaltung oder irgend welche andere Zersetzung stattfindet, wurde folgender Apparat hergerichtet.

In ein mit doppelt durchbohrtem Kork versehenes, vorher gewogenes Kölbchen wurde eine gleichfalls gewogene Menge feingepulverten Pentabromresorcins gebracht. Das durch die eine Bohrung bis nahe auf den Boden des Kölbchens gehende Glasrohr stand mit einem constanten Kohlensäureentwickelungsapparat in Verbindung, während das zweite die aus dem Pentabromresorcin sich entwickelnden Gase mit Kohlensäure gemengt durch zwei mit frisch bereiteter schwefliger Säure beschickte Kölbchen führte. Da alles Brom schon im ersten

Kölbchen absorbirt wurde, so diente das zweite nur zur Abhaltung jeder Spur von Luft. Das die Substanz enthaltende Kölbchen tauchte in ein mit Thermometer versehenes Oelbad, welches während der ganzen Dauer des Versuchs auf 157 bis 160° gehalten wurde. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis die zuerst zu dicken Tropfen condensirten Bromdämpfe völlig verschwunden und durch Kohlensäure in die Absorptionsapparate getrieben waren. Im Allgemeinen war hierzu $^{1}/_{4}$ bis $^{1}/_{2}$ Stunde nöthig. In der Vorlage konnte das freie Brom durch die in Schwefelsäure übergeführte schweflige Säure und etwaiger Bromwasserstoff durch die Differenz bestimmt werden, welche zwischen dieser und der durch Silberlösung ausfällbaren Brommenge stattfand. Aufserdem wurde der Gewichtsverlust des die Substanz enthaltenden Kölbchens festgestellt, nachdem aus ihm die Kohlensäure verdrängt und durch Luft ersetzt war. Die Versuche führten zu folgenden Zahlen :

Angewandtes Pentabromresorcin	2,0670 Grm.
Gewichtsverlust des Kölbchens	0,6790 "
250 CC. der auf 1 Liter verdünnten vorgelegten SO_2 ergaben an $BaSO_4$	0,2550 "
250 CC. derselben Lösung ergaben an AgBr . .	0,4085 "

Hieraus berechnen sich folgende Procente vom Gewicht der angewandten Substanz :

Gewichtsverlust des Kölbchens	32,9 pC.
Freies Brom	33,8 "
Gesammtmenge des als Brom und Bromwasserstoff entwickelten Broms	33,2 "

Ein zweiter Versuch lieferte ganz ähnliche Zahlen.

Hieraus ist sofort ersichtlich, erstens, *dafs neben dem Brom sich keine Spur Bromwasserstoffsäure entwickelt hatte,* zweitens, dafs, da der Gewichtsverlust des Kölbchens mit der

entwickelten Brommenge übereinstimmte *), *keine weitere Zersetzung des Pentabromresorcins oder wenigstens keine solche stattgefunden haben konnte, welche mit Bildung irgend eines Dampfes verknüpft wäre.*

Verlöre ein Molecul Pentabromresorcin ($C_6HBr_5O_2$) ein Molecul Brom (Br_2), so würde die abgespaltene Brommenge 31,7 pC. vom Gewicht des Pentabromresorcins betragen. Diese Zahl stimmt, so gut es derartige Versuche zulassen, mit der auf drei verschiedene Arten in der Reaction ermittelten überein.

Es mufste also erwartet werden, dafs nach der Gleichung :

$$C_6HBr_5O_2 - Br_2 = C_6HBr_3O_2$$

eine Substanz von der Formel $C_6HBr_3O_2$ im Kölbchen zurückbleibe. In diesem fand sich eine geschmolzene, feste, braune Masse von glasigem Bruch vor. Nur wenn die Substanz *über* den angegebenen Temperaturgrad (160°) erhitzt worden war, blieb dieselbe blasig zurück, indem, wie spätere directe Versuche feststellten, in einer zweiten Phase die dickflüssige Masse von Neuem Gas, und zwar Bromwasserstoffsäure entwickelte. In diesem letzten Falle war der Rückstand durch weitergehende Zersetzungsproducte so verharzt, dafs sich keine reine Substanz mehr aus ihm abscheiden liefs, während bei gut geleiteter Operation leicht eine solche dargestellt werden konnte.

Zu dem Ende wird der fein gepulverte Rückstand mit Aether übergossen, welcher eine geringe Menge einer harzigen Substanz löst. Der Rückstand verliert seine braune Farbe und wird allmälig orangegelb und deutlich krystallinisch. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloro-

*) Der geringe Bromüberschufs rührt nothwendig von der Art der Bestimmung durch Oxydation der schwefligen Säure her.

form und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Sie kann fast ohne Zersetzung auf noch höher liegende Temperaturen (180 bis 190°) erhitzt werden; ihr Schmelzpunkt läfst sich nicht bestimmen, da die Substanz sich bei 190° zersetzt.

Die Analyse dieser Verbindung ergab bei verschiedenen Bereitungen stets dieselben Zahlen, welche zudem mit der vorher aus der Zersetzung des Pentabromresorcins abgeleiteten Formel $C_6HBr_3O_2$ übereinstimmen.

I. 0,2815 Grm. Substanz gaben 0,2110 CO_2 und 0,0185 H_2O.

II. 0,2300 Grm. Substanz gaben 0,1775 CO_2 und 0,0180 H_2O.

III. 0,1353 Grm. Substanz gaben 0,2214 AgBr und 0,0064 Ag.

In 100 Theilen :

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_6HBr_3O_2$
C	20,44	21,04	—	20,88
H	0,73	0,87	—	0,30
Br	—	—	69,63	69,56.

Diese Substanz, welche zwei Wasserstoffatome weniger als Tribromresorcin besitzt, unterscheidet sich von demselben leicht in sämmtlichen Eigenschaften *). Da beide Verbindungen ihrer elementaren Zusammensetzung nach in demselben Verhältnifs stehen, wie Chinon zum Hydrochinon :

$C_6H_4O_2$ Chinon	$C_6HBr_3O_2$ neue Verbindung
$C_6H_6O_2$ Hydrochinon	$C_6H_3Br_3O_2$ Tribromresorcin,

und um an ihre Abstammung vom Resorcin zu erinnern, so haben wir ihr den Namen Tribromresochinon beigelegt. Trotz mehrfacher Versuche ist uns bisher die Ueberführung des Tribromresochinons in Tribromresorcin nicht geglückt.

Diefs liegt wohl theils an der Empfindlichkeit der Substanz, theils an der geringen Menge, welche uns zu diesen

*) Tribromresorcin kystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, die bei 112° schmelzen.

Versuchen bisher zu Gebote stand. Mit Natriumamalgam blieb die Substanz gröfstentheils unverändert, eben so beim Einleiten von SO_2 in eine alkoholische, auf 50 bis 60° erwärmte Lösung. Mit wässeriger schwefliger Säure auf 140° erhitzt verharzte sie, eben so mit Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur. Eine wie es scheint glattere Einwirkung der letzteren, die sich bei Zusatz von Alkohol vollzieht, wurde erst am Schlufs der Arbeit beobachtet und bedarf weiterer Untersuchung. Eben so wenig ist es geglückt, sie durch Zusammenstellen mit Brom wieder in Pentabromresorcin überzuführen.

Pentabromorcin. — Dieselben Beobachtungen wie bei Pentabromresorcin wurden auch bei der Orcinverbindung gemacht. Beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösung mit wässeriger Höllensteinlösung und etwas Salpetersäure ergaben nach eintägigem Stehen :

0,2810 Grm. Substanz 0,1982 AgBr.

	Gefunden	Berechnet für Abspaltung von Br_2 aus einem Molecul Pentabromorcin
Br	30,02	30,8.

Die Zersetzung in der Hitze wurde in dem oben beschriebenen Apparate ausgeführt. Es entwickelten sich heftig Bromdämpfe, und folgende Zahlen wurden erhalten :

Angewandtes Pentabromorcin	2,0435 Grm.
Gewichtsverlust des Kölbchens	0,6125 „
250 CC. der auf 1 Liter verdünnten vorgelegten schwefligen Säure gaben an $BaSO_4$ . . .	0,2295 „
250 CC. derselben Lösung gaben AgBr	0,3405 „

Daraus berechnen sich folgende Procente vom Gewicht der angewandten Substanz :

Gewichtsverlust des Kölbchens	29,9 pC.
Freies Brom	30,4 „
Gesammtmenge des als Brom und als Bromwasserstoff entwickelten Broms	28,3 „

Wenn Pentabromorcin durch Abgabe eines Moleculs Brom in Tribromorcichinon übergeht, so ist der berechnete Bromverlust 30,8 pC., was mit dem Versuch genügend übereinstimmt.

Bei der Orcinverbindung ist es schwieriger als bei der des Resorcins, die richtige Zersetzungstemperatur zu treffen, und diese mufs sehr genau eingehalten werden während der ganzen Dauer des Versuchs; sie liegt ungefähr bei 160°, und auch dann selber, wenn der Versuch nach Aufhören der Bromentwickelung längere Zeit bei derselben Temperatur fortgeführt wird, bildet sich stets etwas Bromwasserstoffsäure, und die im Kölbchen befindliche Substanz ist alsdann nicht mehr zu reinigen. Diefs erklärt sich übrigens leicht dadurch, dafs die Zersetzungstemperaturen des Pentabromorcins und des Tribromorcichinons nahe bei einander liegen, und dafs die im Orcin befindliche Methylgruppe sich bei höherer Temperatur nicht mehr vollkommen passiv gegen sich entwickelndes Brom verhält.

Man erhält daher, je nachdem man im Auge hat, den Rückstand zu gewinnen oder die Zersetzung vollständig zu beenden, um Weniges höhere oder niederere Zahlen als die brechneten. Im Durchschnitt führten drei weitere, mit je circa 2 Grm. Substanz ausgeführte Versuche zu folgenden Mittelwerthen :

Gewichtsverlust des Kölbchens	30,5 pC.
Freies Brom	31,8 „
Brom + Bromwasserstoff	29,9 „

Der Kolbenrückstand ist eine braune, glasige Masse; sie wird gepulvert und in kaltem Chloroform gelöst. Beim allmäligen Verdunsten desselben scheidet sich die neue Verbindung in sehr kleinen, hellgelben Krystallnadeln an den Wänden des Gefäfses ab. Da man durch diese Reinigung sehr beträchtliche Verluste erleidet und wir nur kleine Mengen der

Verbindung in Händen hatten, haben wir dieselbe noch nicht völlig rein darstellen können.

Etwas verschieden von den Pentabromverbindungen verhält sich das Pentachlorresorcin. Seine Darstellung ist schwierig; man erhält meistens eine bei 65° statt bei 92° schmelzende Verbindung, die auch Stenhouse schon beobachtet hat und die er für ein Hydrat des Pentachlorresorcins hält. Das eigentliche, sehr schön krystallisirende Pentachlorresorcin selbst mufs unter einer gesättigten Schwefelkohlenstofflösung aufbewahrt werden, weil es an der Luft verwittert und in die bei 65° schmelzende Modification übergeht.

Eine alkoholische Lösung von Pentachlorresorcin scheidet zwar sofort aus Jodkaliumlösung Jod ab und giebt einen Niederschlag von Chlorsilber mit salpetersaurem Silber; beim Erwärmen aber verflüchtigt es sich schon bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur unverändert. Sein Dampf verdichtet sich zu sehr dünnen und langen farblosen rhombischen Blättchen, die den Schmelzpunkt des Pentachlorresorcins zeigen. Analog verhält sich das Pentachlororcin. Entwickelung von Chlorgas wurde dabei nicht bemerkt.

Schlufsbetrachtungen. — Wenn auch die vorliegenden Versuche, wenigstens soweit sie die Untersuchung des Tribromreso- und -orcichinons betreffen, an Vollständigkeit zu wünschen lassen und demnächst fortgesetzt werden sollen, so geht doch unzweifelhaft als Resultat der Untersuchung hervor, dafs in den von Stenhouse als Pentabromresorcin und Pentabromorcin bezeichneten Verbindungen zwei Bromatome eine von der der übrigen verschiedene Rolle und nicht diejenige von in aromatische Verbindungen substituirend eingetretenem Brom spielen.

Betrachtet man nun die successive Einwirkung des Broms auf Resorcin, so sollte man zunächst erwarten, dafs durch Einwirkung von vier Moleculen Brom auf ein Molecul Resor-

ein Tetrabromresorcin von der Formel $C_6Br_4\langle{}^{OH}_{OH}$ entstände. Diese Substanz würde aber erstens kein Analogon bei der gleichen Reaction auf Orcin haben können, da dieses $C_6H_3{-}\begin{matrix}CH_3\\OH\\OH\end{matrix}$ nur die Vertretung von drei Wasserstoffatomen im aromatischen Kern zuläfst, und ferner könnte das aus einer solchen, etwa in einer Vorphase gebildeten Verbindung entstehende Pentabromresorcin nicht zu einem Tribromresochinon führen, das nur 3 Br auf 6 C enthält. Es kann daher die Bromirung im Kern nur bis zur Ersetzung dreier Wasserstoffatome gehen, und die erste Phase der Bromeinwirkung mufs demnach die Bildung von Tribromresorcin, resp. -orcin sein.

Wenn auf die letzteren Brom weiter reagirt, ohne den mit Kohlenstoff direct verbundenen Wasserstoff angreifen zu können, so können folgende Fälle eintreten. Entweder entsteht aus :

$$C_6HBr_3\langle{}^{OH}_{OH} + Br_4 = 2\,HBr + C_6HBr_3\langle{}^{OBr}_{OBr}$$

eine Verbindung von der Zusammensetzung des Pentabromresorcins. Diese Verbindung, in welcher an Stelle von Hydroxylen Bromoxyle angenommen würden, d. h. das Brom durch Sauerstoff an den Resorcincomplex gebunden wäre, besitzt bisher nur ein einziges Analogon in dem Essigsäurechlor von Schützenberger; man kann aber kaum umhin, einer solchen Verbindung einen ganz anderen Charakter als den bei gewöhnlicher Temperatur fast indifferenten der Pentabromverbindungen zuzuschreiben.

Oder es könnte auch das Brom auf das Tribromresorcin so einwirken, dafs es zunächst die beiden typischen Wasserstoffe fortnähme und ein Tribromresochinon erzeugte *) :

---

*) Wir behalten uns vor, die Einwirkung des Broms und oxydirender Mittel auf Tribromresorcin später genauer zu untersuchen.

$$C_6HBr_3\langle{}^{OH}_{OH} + Br_2 = 2\,HBr + C_6HBr_3\langle{}^{O}_{O}$$

Tribromresochinon,

an das sich dann weiter ein Molecul Brom in der gewöhnlichen Art der Additionsproducte aromatischer Verbindungen anlagerte. Dann wäre Pentabromresorcin = $C_6HBr_3O_2 . Br_2$ (Tribromresochinonbromid) und Pentabromorcin = $C_6(CH_3)Br_3O_2 . Br_2$ (Tribromorcichinonbromid).

In der That scheint uns die Richtigkeit dieser Auffassung durch das Vorhergehende sehr wahrscheinlich gemacht. Wollte man dagegen einwenden, dafs bisher nur den Hydroxylen des Hydrochinons gerade im Gegensatz zu denen des isomeren Resorcins und Brenzcatechins die Fähigkeit zugeschrieben worden sei, durch Verlust von Wasserstoff in die Gruppe $\begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix}$ (in die sogenannten Chinone) überzugehen, und dafs diese Fähigkeit eben auf der gegenseitigen Stellung der Hydroxyle im Hydrochinon beruhe, so mufs man zwar anerkennen, dafs die Hydrochinonstellung diese Reaction der Hydroxyle wesentlich begünstigt; es liegt aber kein ernstlicher Grund für die Behauptung vor, dafs nicht auch bei anderer gegenseitiger Stellung der Hydroxyle eine solche Bildung unter geeigneten Bedingungen möglich sei. Uns scheint sich diese Frage noch zu vereinfachen, wenn man annimmt, dafs, während im Chinon die beiden Sauerstoffe *eines* Moleculs sich binden, wie die von Hofmann ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Chinons gezeigt hat *), diese Bindung bei den Abkömmlingen des Resorcins sich auf zwei Molecule erstreckt. Die folgende Formel des Pentabromresorcins dient zur Erläuterung unserer Ansicht :

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 588.

$$Br_2 . C_6HBr_2\langle^{O\,-\,O}_{O\,-\,O}\rangle C_6HBr_2 . Br_2$$

Tribromresochinonbromid
(Pentabromresorcin).

Mit den gefundenen Daten stimmt diese Formel gut überein. Bei ihrer Bildung aus Resorcin verbraucht ein Molecul des letzteren fünf Molecule Brom und liefert fünf Molecule Bromwasserstoffsäure; beim Erhitzen mufs sich das addirte Brom, und zwar ein Molecul auf ein Molecul Resorcin abspalten.

Diese Thatsache der Bromabspaltung aus Additionsproducten verdient noch eine kurze Betrachtung. Sie ist, so viel uns bekannt, zuerst von Graebe und dem Einen von uns *) an einem Additionsproduct des Anthracens, dem Dibromanthracentetrabromid ($C_{14}H_8Br_2 . Br_4$) beobachtet worden. Diese Verbindung giebt ebenfalls wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt Brom, aber gleichzeitig auch Bromwasserstoffsäure ab und liefert Tribromanthracen nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8Br_2 . Br_4 = HBr + Br_2 + C_{14}H_7Br_3.$$

Diese Bromabspaltung entspringt demselben Gleichgewichtsbestreben, wegen dessen die Hydrüre vieler aromatischer Kohlenwasserstoffe (Naphtalinhydrür, Anthracenhydrür) sich beim Glühen in diese Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff zerlegen, und wegen dessen die addirten Wasserstoffatome vieler anderen aromatischen Additionsproducte durch chemische Agentien so leicht abspaltbar sind. Aber sie steht auch im nächsten Zusammenhang mit dem längst bekannten Verhalten der Chlor- und Bromadditionsproducte gegen alkoholisches Kali, welches ihnen Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure entzieht. Steht ein addirtes Molecul Brom oder Chlor so, dafs sich während des Abspaltungsvorgangs in der Sphäre seiner chemischen Wirksamkeit ein Wasserstoffatom befindet, wie z. B. beim

---

*) Diese Annalen Suppl. 7, 279.

Benzolhexachlorid $C_6H_6 . Cl_6$, so wird gleichzeitig eine chemische Reaction zwischen beiden erfolgen, deren Resultat die Substitution des Wasserstoffs durch Halogen und der Austritt von Halogenwasserstoffsäure ist. Findet aber ein addirtes Halogenmolecul in seiner chemischen Wirkungssphäre nur Brom- oder Sauerstoff- oder allgemein solche Atome vor, mit denen eine chemische Reaction nicht möglich ist, so wird es als solches eliminirt werden. Diesen Vorgang veranschaulichen folgende Formeln des Benzolhexabromids und Pentabromresorcins:

```
       Br — Br                      Br
      HC — CH                      /   BrC — C——O
     /      \                    Br    /     \    |
   HC        CH                     BrC       CBr |
Br   \      /    Br                    \     /    |
  \   HC — CH   /                       C — CH    |
   Br          Br                       |_________O
   Benzolhexabromid                Pentabromresorcin.
```

Dafs beide Reactionen auch gleichzeitig eintreten können, zeigt das Beispiel des Dibromanthracentetrabromids. Dafs je nach dem Mittel oder der Temperatur, welche die Abspaltung veranlassen, die Wirkungssphäre eine andere sein kann, zeigt ebenfalls letztere Verbindung, die mit alkoholischem Kali, nur HBr abspaltend, Tribromanthracen giebt.

B e r l i n. Organisches Laboratorium der Gewerbeacademie.

Ueber eine Synthese von Sumpfgas und Ameisensäure und die electrische Zersetzung des Kohlenoxyds;

von *B. C. Brodie* *).

Wenn man ein Gemisch von Kohlenoxyd- und Wasserstoffgas im Inductionsrohr der Einwirkung der Electricität aussetzt, so wird das Kohlenoxyd theilweise zu Sumpfgas reducirt, entsprechend der Gleichung :

$$CO + 3 H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Es findet eine Contraction des Gasgemisches statt; bei meinen Versuchen betrug diese im Verlauf der ersten Stunde 10 CC.; sie geht jedoch nicht in demselben Verhältnifs weiter, sondern wird stetig schwächer; während der fünften Stunde betrug sie nur 2 CC., der Versuch wurde dann unterbrochen. Zwei Analysen des Gasgemisches ergaben nun folgende Zahlen :

	1.	2.
Kohlenoxyd	61,65	61,35
Wasserstoff	32,16	32,34
Sumpfgas	6,14	6,31.

Das Gas enthielt auch etwas Stickstoff (etwa 2 pC.) und eine Spur Sauerstoff; bei der Berechnung wurden diese weggelassen.

Bei einem ähnlichen Versuche mit einer Mischung von Wasserstoff und Kohlensäuregas trat gleichfalls Contraction ein, dabei bildete sich Wasser. Das zurückbleibende Gas bestand, nach Absorption der Kohlensäure, aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, wenig Sumpfgas, nebst Spuren von Sauerstoff und Stickstoff. Bei diesem Versuch zeigten sich in der Röhre kleine Tröpfchen; diese wurden in wenig Wasser aufgenommen. Ihre Lösung war stark sauer und von stechendem Geschmack; sie reducirte eine alkalische Lösung von Goldchlorid und die ammoniakalische Silberlösung. Diese Reactionen weisen auf

*) Aus Proceedings of the Royal Society 1873, Nr. 143 mitgetheilt.

Ameisensäure; die Synthese der Ameisensäure erfolgt gemäfs der Gleichung:

$$H_2 + CO_2 = H_2CO_2.$$

Bei dieser Gelegenheit will ich einige wichtige Beobachtungen über die Einwirkung der Electricität auf Kohlenoxyd erwähnen. Kohlenoxyd, rein und trocken, wird in der Inductionsröhre durch Einwirkung der Electricität zersetzt; dabei findet eine allmälige und stetig fortschreitende Contraction statt; bei meinen Versuchen betrug die Contraction etwa 5 CC. per Stunde. Es wird Kohlensäure gebildet, während sich zugleich ein fester Körper als durchsichtige rothbraune Haut auf der Wand der Röhre absetzt. In Wasser löst sich dieser Körper vollständig auf; die stark gefärbte Lösung reagirt intensiv sauer.

Der trockene Körper, bevor er mit Wasser in Berührung kam, ist ein Oxyd des Kohlenstoffs. Er wurde nicht immer von gleicher Zusammensetzung erhalten, doch scheinen die Producte, welche bei wiederholten Versuchen erhalten wurden, ausnahmslos zu einer und derselben Reihe von Verbindungen zu gehören. Diese Reihe scheint mir eine homologe Reihe von Kohlenoxyden, deren erstes Glied das Kohlenstoffatom selbst vorstellt, während die benachbarten Glieder der Reihe sich in ihrer Zusammensetzung um ein Atom Kohlenoxyd (CO, Gewicht 28) von einander unterscheiden, genau so wie die Glieder einer homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen um CH_2, Gewicht 14, differiren. Es ist mir gelungen, die Existenz von wenigstens zwei dieser Verbindungen festzustellen; diefs sind die Kohlenoxyde C_4H_8 und C_5O_4, benachbarte Glieder einer homologen Reihe von Kohlenoxyden, welche im System der Kohlenwasserstoffe ihr Analogon findet in der homologen Reihe, deren erstes Glied das Kohlenstoffatom, deren zweites das Acetylen C_2H_2 ist; dem Kohlenoxyd C_4O_3 entspricht in dieser Reihe der Kohlenwasserstoff Crotonylen C_4H_6, dem Oxyd C_5O_4 das Valerylen C_5H_8.

Anwendung des einfarbigen Lichtes der Natronflamme zur Erkennung des Farbenwechsels der Lackmustinctur bei der Alkalimetrie;

von *L. d'Henry* *).

Bekanntlich ist es fast unmöglich, des Nachts bei gewöhnlicher Lampen- oder Gasbeleuchtung mit Lackmustinctur eine genaue alkalimetrische Bestimmung auszuführen, da die rothe wie die blaue Tinctur bei Lampenlicht immer mehr oder weniger roth erscheinen, der Neutralisationspunkt daher sehr schwer zu erkennen ist.

Verfasser hat gefunden, dafs diese Schwierigkeit gänzlich wegfällt, wenn man die Titrirung bei dem einfarbigen Licht einer Natronflamme ausführt, die man einfach in der Weise herstellt, dafs man etwas mit Wasser angeriebenes Kochsalz am Ohr eines Platindrahtes in die nichtleuchtende Flamme eines Bunsen'schen Brenners bringt. Bei diesem intensiv gelben Licht erscheint die rothe Tinctur farblos, die blaue schwarz und undurchsichtig wie Tinte, und der Umschlag der Farbe ist noch schärfer als bei Tag zu erkennen.

Auch für die alkalimetrische Titrirung stark gefärbter Flüssigkeiten ist die Anwendung des einfarbigen Lichtes von wesentlichem Vortheil. Die stark gefärbten Zuckersyrupe z. B., die namentlich gegen das Ende der Fabrikation hin oft von sehr dunkler Farbe sind, lassen sich mit Lackmustinctur selbst bei Tageslicht und nach starker Verdünnung mit Wasser kaum titriren, die Farbe der Tinctur verschwindet in der Farbe des Syrups. Bei dem einfarbigen Licht der Natronflamme dagegen läfst sich die Titrirung dieser dunklen Syrupe ganz in der gewöhnlichen Weise ausführen, man hat nicht einmal nöthig mit Wasser zu verdünnen; die Flüssigkeit erscheint nur etwas dunkler, der Sättigungspunkt ist aber leicht zu erfassen.

*) Compt. rend. 76, 222.

Ausgegeben am 4. October 1873.

Ueber die Zersetzung der Salpetersäure in der Wärme *);

von *L. Carius.*

(Hierzu Tafel II. und III.)

Erhitzt man Salpetersäure, so entsteht bekanntlich stets ein rothbraunes Gasgemenge, aus dem sich beim Abkühlen Wasser (d. h. verdünnte Salpetersäure) und Untersalpetersäure condensiren, während Sauerstoff gasförmig bleibt. Dieser Thatsache nach nimmt man bisher oft an, die Salpetersäure zerlege sich beim Erhitzen in der That in die genannten drei Körper, entsprechend

$$(NHO_3)_2 = (NO_2)_2 + OH_2 + O.$$

Diese Zersetzung soll beim Glühen vollständig sein; dafs sie bei mit weniger Wasser vermischter Salpetersäure schon unter dem Siedepunkte beginnt, wies zuerst Mitscherlich **) nach; setzt man die Destillation solcher Säure, nachdem sie wieder farblos geworden, noch fort, so beruht das weitere Verdünnterwerden des Rückstandes wohl allein auf dem Abdestilliren wasserfreierer Säure *ohne* Zersetzung, da die Dämpfe und das Destillat nicht mehr gefärbt erscheinen. Wir verdanken Roscoe ***) die Feststellung der Concentration der unter verschiedenen Umständen resultirenden Säure, besonders des Einflusses des auf der Flüssigkeit lastenden Druckes auf dieselbe. Die obige Annahme über die Natur der Zersetzungs-

*) Eine kurze Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich schon der *Deutschen chemischen Gesellschaft* (Berichte 4, S. 828) gemacht. Die hier folgende ausführliche Mittheilung wurde durch zufällige Umstände verzögert.

**) Pogg. Annalen 18, 152.

***) Diese Annalen, 116, 203.

producte der Salpetersäure wird, wie unten zu zeigen, noch unterstützt durch das Verhalten der Untersalpetersäure, der salpetrigen Säure und des Stickoxydgases; alle bekannten Thatsachen lassen aber einen sicheren Schlufs bisher nicht zu, sowie denn auch die Temperatur der Beendigung und die Steigerung der Zersetzung mit der Temperatur als ganz unbekannt anzusehen sind. Diese Fragen besitzen aber sowohl allgemeines wie mannigfaches practisches Interesse, und eine Entscheidung derselben wurde mir bei meinen Arbeiten über Elementaranalyse besonders erwünscht. Ich habe versucht, diese Fragen zu entscheiden, und obgleich ich während der Ausführung der Arbeit von den grofsen Schwierigkeiten, die sich ihrer exacten Lösung entgegensetzen, mich wiederholt noch mehr überzeugen mufste, als sie schon vorauszusehen waren, so habe ich doch Resultate erhalten, die unter einander sehr gut übereinstimmen, und wenigstens dadurch und durch einige weitere Beziehungen grofse Wahrscheinlichkeit gewinnen.

Wenn Salpetersäure durch Erhitzen zerlegt wird, so entsteht immer ein Gasgemenge, welches beim Abkühlen eine chemische Veränderung, vor Allem Wiederbildung von Salpetersäure, erleiden kann; alle hier denkbaren Methoden müssen daher als erstes Erfordernifs die Beobachtung bei der Zersetzungstemperatur selbst gestatten. Die Beobachtung auch auf solche Temperaturen auszudehnen, bei denen die Säure noch zum Theil tropfbar ist, scheint fast unmöglich, und habe ich mich daher auf solche beschränkt, bei denen Alles in Gas verwandelt und aufserdem hinreichend sicher war, dafs diese Gase den Gesetzen für Ausdehnung durch Wärme und Zusammendrückbarkeit durch Druck gehorchen. Playfair und Wanklyn*) haben das specifische Gewicht des Salpeter-

*) Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh 22, Part 3, S. 460.

säuredampfes, wenn demselben $1\frac{1}{2}$ seines Volumens Luft beigemengt war, bei 68,5° zu 2,258 gefunden, 2,177 ist berechnet; es darf daher wohl angenommen werden, dafs das Salpetersäuregas von 129° aufwärts den Ausdehnungsgesetzen der Gase mit genügender Genauigkeit gehorcht, wenn auch nur eine geringere Menge permanenten Gases beigemengt ist *). Die Temperatur 129° ist daher die niedrigste, welche ich bei meinen Versuchen zunächst anwenden durfte; bei einer zweiten Versuchsreihe waren die erzeugten Gasgemenge mit etwa ihrem gleichen Volumen Luft gemengt, so dafs hier auch noch bei 100° beobachtet werden konnte.

Für die Untersuchung könnten folgende Wege in Betracht kommen: 1) Bestimmung des *specifischen Gewichtes des Gasgemenges*, welches aus einer beliebigen Menge Salpetersäure bei der Zersetzungstemperatur erzeugt wurde (also ähnlich der Dampfdichtebestimmung nach Dumas). 2) Bestimmung des *Volumens des Gasgemenges* aus einer vorher genau gewogenen Menge Salpetersäure, woraus dann ebenfalls das specifische Gewicht abgeleitet werden kann. 3) Die *Diffusion* eines solchen Gasgemenges in ein inactives Gas. — Ich habe den ersten und zweiten Weg befolgt. Leider war es hier ganz unthunlich, einen auf die Diffusionserscheinungen der Gase gestützten Weg zu benutzen, da nämlich die vorhandene Menge Wasser einen sehr erheblichen Einflufs auf die Zersetzungsgröfse der Salpetersäure ausübt, wie unten näher nachgewiesen wird. Bei der theilweisen Fortnahme des specifisch leichteren Wasserdampfes durch Diffusion würde daher das rückständige salpetersäurereichere Gasgemisch bei der constant gehaltenen Temperatur noch fortwährende Aenderung

*) Ueber den Einflufs des Ansteigens des specifischen Gewichts des Untersalpetersäuredampfes unter 135° bei Berechnungen wird unten die Rede sein.

seiner Zusammensetzung durch neue Zersetzung erleiden; die Diffusion würde hier wie die directe Anwendung eines chemischen Reagens wirken.

Zur Feststellung der Versuchsmethoden mufsten sehr zahlreiche Vorversuche ausgeführt werden, über die ich hier Folgendes anführe: Da die Salpetersäure beim Sieden auch unter schwächerem Druck schon erheblich zersetzt wird, so lassen sich die Versuchsgefäfse nicht durch Auskochen luftleer machen; eine Entfernung der Luft mit Hülfe der Luftpumpe würde aber mindestens überaus schwierig sein; alle Versuche sind daher *bei Gegenwart von Luft* angestellt. — Eine erste Bedingung für das Gelingen der Versuche ist, dafs die erzeugten Gasgemenge wirklich die Zusammensetzung haben, wie sie der stattgefundenen Zersetzung entspricht, also bei der Zersetzungstemperatur *vollkommen gemengt* sind. Diese innige Mengung wird aber sehr erschwert dadurch, dafs die Zersetzung der Salpetersäure bei der nothwendig allmälig ansteigenden Temperatur auch nur allmälig stattfindet, und so immer neue zusammengesetzte Gasgemenge von anderem spec. Gewicht entstehen. Von der Bedeutung dieser Erscheinung kann man sich leicht überzeugen, wenn man einen Versuch ganz wie nach der unten beschriebenen ersten Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes anstellt, nur die Mengung der Gase nicht künstlich unterstützt und das Versuchsrohr mit geschlossener capillarer Spitze senkrecht in einem durchsichtigen Dampfbade aufstellt. Das Rohr füllt sich dabei rasch mit rothbraunen Dämpfen, während eine fast farblose Flüssigkeit zurückbleibt; diese verdampft sehr langsam, oder wenn die Menge der angewandten Säure zu grofs war, gar nicht völlig; in letzterem Falle wird beim Aufblasen der Spitze des heifsen Rohres durch nachträgliche Verdunstung dieser Flüssigkeit das Rohr mit einem fast farblosen Dampf von im Verhältnifs zur stattgefundenen Zersetzung verdünnter

Salpetersäure gefüllt erhalten. Bei vollständiger Vergasung konnte häufig beobachtet werden, dafs das Rohr oben mit weit heller gefärbtem Gase gefüllt war als unten, ohne Zweifel indem die später gebildeten wasserreicheren und specifisch leichteren Dampfgemische sich ohne völlige Mengung über die erst entstandenen specifisch schwereren und gefärbten lagerten; läfst man ein solches Rohr heifs aufblasen, so ist der Rückstand im Gegensatz zu dem vorhin beschriebenen tief rothbraun gefärbt, während doch bei gleicher Temperatur in beiden Fällen gleiche Färbung vorhanden sein sollte.

Völlige Entscheidung erhält man durch Beendigung des Versuches in der unten näher beschriebenen Weise, wobei das bei bekanntem Druck und Temperatur wieder zugeschmolzene Rohr gewogen, dann zur Messung der Volumina unter Wasser geöffnet und die Menge der rückständigen Säure durch Neutralisation der erhaltenen sauren Sperrflüssigkeit mit Barymhydrat ein zweites Mal bestimmt wird. Stimmt das Resultat dieser zweiten, chemischen Bestimmung mit dem der ersten durch directe Wägung nicht hinreichend überein, so ist zu schliefsen, dafs zu viel Salpetersäure angewandt war oder überhaupt die Gase nicht vollkommen gemischt waren.

Die hier beschriebenen Erscheinungen beweisen evident, dafs das Verhalten der Salpetersäure, durch Erhitzen unter theilweiser Zersetzung und Gasbildung zunächst eine immer verdünntere Säure im Rückstande zu lassen, indem das anfänglich abgeschiedene und hier auch gebildete Wasser von einem Reste der Salpetersäure mindestens grofsentheils zurückgehalten wird, auch hier bei Temperaturen, die weit über dem Siedepunkte der höchstsiedenden verdünnten Säure liegen, noch stattfindet und zwar wohl allein in Folge des *auf der Flüskeit lastenden Druckes* und des dadurch erhöhten Verdampfungspunktes der entstehenden Mischung von Säure und Wasser. Diefs Verhalten ist völlig analog der Abhängigkeit

der Concentration des Destillationsrückstandes der Salpetersäure von dem Druck, welche Roscoe *) für verdünnte Salpetersäure constatirte, wobei allerdings nicht eine Zersetzung der Salpetersäure, sondern allein ein Abdestilliren wasserfreierer Säure die Ursache ist. — Für die Ausführung meiner Versuche ergiebt sich, dafs die angewandte Salpetersäuremenge im *geschlossenen* Gefäfse erst vollständig vergast und, da die Mengung der Gase durch Diffusion zu langsam erfolgt, dieselbe künstlich (durch häufiges Drehen des Versuchsrohrs in *horizontaler* Lage) unterstützt werden mufs, bevor (immer bei der Zersetzungstemperatur) durch vorübergehende Oeffnung der Spitze des Versuchsgefäfses der Druck des Gasgemenges bestimmt (d. h. gleich dem der Atmosphäre gemacht) werden konnte. Ferner mufs die Menge der angewandten Säure sehr klein sein; bei niederer Temperatur, 130°, durfte nur die 2 bis 3-fache, bei 250° höchstens die 6 bis 8-fache Menge angewandt werden, wie nach Beendigung des Versuchs im Rohr blieb.

Ganz besondere Sorgfalt erforderte die Wahl der *Versuchsgefäfse.* Schon früher *) fand ich, dafs die gewöhnlichen Glasröhren der Einwirkung der Salpetersäure so wenig widerstehen, dafs ihre Verwendung schon für den Zweck der Analyse und um so mehr hier ganz ausgeschlossen war, da ein solches Angegriffenwerden der Röhren hier zu den gröbsten Fehlern führen konnte. Sorgfältige Prüfung zeigte, dafs auch die böhmischen sogenannten Verbrennungsröhren bei 200° und darüber oft ziemlich erheblich angegriffen werden. Es

---

*) A. a. O.

) Diese Annalen **116, 1. Ebenso müssen, was ich leider nicht besonders hervorhob und Tollens sehr richtig bemerkt (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, S. 682), die Kugeln oder Röhrchen zur Abwägung der Substanz aus gutem böhmischen Glase bestehen.

gelang indessen eine genügende Anzahl Glasröhren zu erhalten, welche selbst bei 300° *kein* bemerkbares Angreifen wahrnehmen liefsen, besonders, wenn sie vorher durch erwärmte Salpetersäure von einem wahrscheinlich immer vorhandenen Anfluge befreit waren. Von der Brauchbarkeit der Röhren überzeugte ich mich durch das bei den *Versuchen selbst ohne Ausnahme* benutzte Verfahren der Wägung der mit trockener Luft gefüllten Röhre vor dem Versuche und nach demselben (die Differenz beider Wägungen betrug dann höchstens 0,0015 Grm., wobei noch ein möglicher Verlust bei der zweiten Wägung zu beachten ist), und zweitens dadurch, dafs die kleine Menge Säure aus dem erhitzt gewesenen Gefäfse im gewogenen Schälchen verdampft wurde, wobei letzteres keine erhebliche Gewichtszunahme (bis 0,0006 Grm.) erfuhr.

Die zu den *Versuchen benutzte Salpetersäure* wurde aus häuflicher „reiner rother“ Säure dargestellt durch Mischen mit ihrem halben Volum reiner Schwefelsäure, Abdestilliren von etwa $^2/_5$ des Gemisches und neue Destillation des Destillates über etwas salpetersaures Kalium *), um Spuren von Schwefelsäure zu entfernen. Die erste Hälfte des letzten Destillates wurde im offenen Kolben auf 30 bis 40° erwärmt und in die noch stark gefärbte Flüssigkeit unter Erkaltenlassen ein langsamer Strom trockener Luft eingeleitet, bis dieselbe nur noch in dicken Schichten eine schwach gelbliche Färbung erkennen liefs. Dieser Versuch wurde der Reihe nach zur Darstellung mehrerer Portionen der Säure wiederholt; keiner derselben lieferte eine völlig wasserfreie Salpetersäure, wie diefs ja auch schon von Roscoe gefunden wurde. Um für die über einen langen Zeitraum sich ausdehnenden Versuche

*) Die Säure enthielt constant Spuren von Schwefelsäure, die aber erst bei sehr starker Verdünnung durch Baryum nachweisbar wurde.

die Säure stets von ganz gleicher Beschaffenheit zu haben, wurden mehrere Pfunde derselben in mit doppeltem Glasstöpselverschlufs versehenen Gefäfsen im Dunkeln aufbewahrt, der Sicherheit wegen die Säure aber wiederholt von Neuem analysirt, ohne dafs indefs eine Aenderung ihrer Zusammensetzung nachweisbar war. Die Analyse der Säure geschah doppelt, durch Titrirung und durch Bestimmung als schwefelsaures Baryum, und zwar so, dafs drei Versuchsreihen von je einer Titrirung und einer Baryumbestimmung aus drei getrennten Abwägungen ausgeführt wurden, wobei die abgewogene Menge Salpetersäure jedesmal auf die Verdünnung von 0,005 Grm. 1 CC. Lösung gebracht und von dieser Lösung abgemessen wurde. Diese Analysen ergaben im Mittel :

1. durch Titrirung 99,47 pC. Salpetersäure;
2. durch Bestimmung mit Baryum aus 1,0 Säure 1,843 schwefelsaures Baryum entsprechend 99,63 pC. Salpetersäure. Den aus diesen Bestimmungen folgenden Mittelwerth von

99,55	pC. Salpetersäure
0,45	pC. Wasser
100,00.	

habe ich als die wirkliche Zusammensetzung der für meine Versuche benutzten Salpetersäure angenommen.

Die Frage, ob überhaupt die beabsichtigten Bestimmungen mit dieser nicht ganz wasserfreien Säure mit Erfolg ausführbar seien, liefs sich erst beantworten, wenn durch Versuche der Einflufs des Wassers auf die Stärke der Zersetzung annähernd ermittelt war.

I. Erste Versuchsreihe.

Im Folgenden beschreibe ich die zunächst angewandte Methode um das specifische Gewicht der durch Zersetzung der Salpetersäure entstandenen Dampfgemenge zu bestimmen *).

*) Wie schon aus dem Vorhergesagten ersichtlich, war es leider unmöglich, die ausgezeichnete Methode von Bunsen (diese Anna-

Als *Versuchsgefäfse* habe ich Glasröhren angewandt, da diese ohne Frage gröfsere Sicherheit der Temperaturbestimmung gestatten und auch Gefäfse von gröfserem Durchmesser wegen des Anfangs in ihnen herrschenden höheren Druckes nicht anwendbar waren; aus letzterem Grunde durften diese Röhren auch nicht zu dünnwandig sein, wodurch denn leider der Inhalt derselben sehr eingeschränkt wurde, da ihr Gewicht sonst zu hoch geworden sein würde. Die Röhren besafsen bei 20 bis 25 MM. innerem Durchmesser etwa 1,5 MM. Wandstärke und etwa 350 MM. Länge des gleichweiten Theils. Ihr Inhalt betrug 110 bis 120 CC. und ihr Gewicht 90 bis 100 (zuweilen 120 bis 125) Grm. Die unten rund zugeschmolzene Röhre wurde mit einer eingeätzten Millimetertheilung von etwa 0,200 M. Länge versehen, oben zu einer 2 MM. weiten Spitze ausgezogen, lang genug, um nach dem nun folgenden längeren Durchsaugen trockener Luft diese Spitze zu einer capillaren auszuziehen, ohne die Gase der Flamme in die Nähe der Oeffnung zu bringen. Diese Röhren wurden offen 1 Stunde in den Kasten der Wage gelegt, gewogen und nach $^1/_2$ Stunde die Wägung nochmals controlirt. Die Füllung mit Salpetersäure geschah durch Eintauchen der Spitze des schwach erwärmten Rohres in die Säure, so dafs etwa 5 Grm. Säure eindrangen, die an den Wänden des Rohres vertheilt und dann bei höchstens 30° besonders durch Herausschleudern fast ganz wieder entleert wurden; die Spitze des Gefäfses wurde dann sofort vor der Lampe zusammengeschmolzen. Durch dieses Verfahren und dadurch, dafs die Säure aus einem grofsen fast gefüllten Gefäfse entnommen wurde, gelang es

---

len **141**, 273) zur Bestimmung der specifischen Gewichte von Gasen und Dämpfen hier anzuwenden. Besonders bedauere ich, auch den Thermostaten von Bunsen nicht haben anwenden zu können, da er für diesen Zweck eine erhebliche Veränderung hätte erfahren müssen.

einmal, die kleine Menge eingefüllter Säure genau von gleicher Zusammensetzung zu erhalten und zugleich die Luft ohne Nachtheil erheblich zu verdrängen, da die höchst concentrirte Salpetersäure schon bei mittlerer Temperatur reichlich Gas bildet.

Die *Erhitzung der Röhren* geschah hauptsächlich in dem Luftbade, wie ich dasselbe schon seit etwa 12 Jahren zum Erhitzen von Röhren benutze, und welches ich hier kurz beschreibe. In einen Kasten aus starkem Eisenblech von stumpfeiförmigem Querschnitt sind fünf starke eiserne Gasröhren *dicht* schliefsend eingelegt, Fig. 1 Tafel II., während ein weiterer nach unten offener Mantel den Kasten umgiebt, und von oben bis auf das mittlere untere Rohr, dieses dicht berührend, 1 bis 3 eiserne Röhren zur Aufnahme von Thermometern und einem Regulator eingefügt sind. Der Kasten wird durch 6 (weniger gut 3) auf zwei horizontale Messingröhren aufgesetzte Bunsen'sche Brenner von unten erhitzt *). Dieser für gewöhnliche Zwecke überaus brauchbare Apparat gestattet, wie gewöhnlich benutzt, durchaus keine hier genügende Genauigkeit der Temperaturmessung. Um diese zu erreichen werden die Versuchsröhren in die drei unteren Eisenröhren (die Temperatur in den beiden oberen Eisenröhren weicht stets um mehrere Grade ab) so eingelegt, Fig. 2, Taf. II., dafs dieselben durch eine Luftschicht von etwa 0,005 M. vom Eisenrohr getrennt und letzteres an beiden Enden durch den doppelten, möglichst dichten Korkverschlufs *c* und *c'* geschlossen ist **), wobei die Korke *c'* am Versuchsrohr festsitzen,

*) Erlenmeyer hat (diese Annalen **139**, 75) ein Luftbad beschrieben, welches dem von mir schon früher benutzten (aber *nicht beschriebenen*) in der wesentlichen Einrichtung gleicht, dafs der die Röhren enthaltende Kasten mit einem nach unten offenen Mantel umgeben ist.

**) Das bei hohen Temperaturen eintretende Verkohlen dieser Korke bedingt keinen erkennbaren Nachtheil.

um mit demselben verschoben werden zu können; der aus dünnem Eisendrath zusammengewundene Halter hält das Rohr schwach federnd fest, während die Enden der Drähte in ein Glasrohr mit Gyps eingekittet die Handhabe desselben bilden, mit Hülfe deren das Rohr bequem gedreht und vorgeschoben werden kann. Die Temperaturangaben der *oben* eingesetzten Thermometer sind *nicht* zuverlässig und können immer nur als ungefähr dienen *); dagegen stimmen an Stelle der Versuchsröhren eingesetzte Thermometer unter einander sehr befriedigend. Um genaue Messungen zu erhalten habe ich daher folgenden Weg eingeschlagen: Drei Röhren derselben Dimensionen wie die Versuchsröhren, nur oben nicht eng, sondern zu 0,005 M. weiten Oeffnungen ausgezogen, in welche je ein Thermometer mit Kork eingesetzt war, wurden an Stelle der Versuchsröhren eingelegt und die Temperatur nach dem Constantwerden beobachtet. Die Differenzen der drei Thermometer schwankten unter 200° um 0,5° und erst über 200° traten solche von 1 bis 2° auf. Dasselbe gilt für die Temperatur in verschiedenen Längen der Röhren **). Diese Differenzen der drei Thermometer wurden für eine Reihe verschiedener Temperaturen beobachtet und die so erhaltene Tabelle benutzt, um aus den Angaben der beiden äufseren Thermometer auf die Temperatur des im mittleren Eisenrohr eingelegten Versuchsrohres zu schliefsen. Der Quecksilberfaden der mit einem calibrirten verglichenen Thermometer befand sich stets nahe ganz im Eisenrohr.

---

*) Ich kann hinzufügen, dafs dieses bei *jeder andern Form* solcher von unten erhitzten Luftbäder der Fall ist; bei der beschriebenen Form stimmt wenigstens das mittlere Thermometer mit der Temperatur in dem Hauptheil der drei unteren Röhren annähernd.

**) Dabei ist es aber wesentlich, dafs die Röhren (und ebenso die Versuchsröhren ohne Spitze) nur höchstens bis zur Gegend der äufsersten Brenner reichen und auch dafs der ganze Apparat vor Zug geschützt wird.

Aufser diesem Erhitzungsapparat wandte ich noch einen zweiten an, ein *Dampfbad*, welches unter II. bei der *neuen Methode* beschrieben wird.

Für Anstellung der Versuche wurde ein wie beschrieben hergerichtetes Rohr im Luft- oder Dampfbade erhitzt, wobei dem Luftbade schon die gewünschte Temperatur ertheilt war. Die Temperatur wurde nun im Dampfbade 1/2 Stunde, im Luftbade nahezu 1 Stunde lang constant erhalten, und durch häufiges Drehen des Versuchsrohrs für gleichförmige Mischung der Gase gesorgt, letzteres alsdann vorgeschoben, so dafs die capillare Spitze etwa 5 MM. durch die bis dahin verschlossene enge Oeffnung bei *c* hervorragte. Auf diese Weise gelang es, den hier überaus nachtheiligen Fehler durch Condensation von Flüssigkeit in der Spitze ganz zu vermeiden. Darauf wurde die äufserste Spitze in der Flamme vorsichtig aufblasen lassen, und sobald kein Gas mehr hervordrang, was bei Salpetersäure durch Vorhalten einer kleinen nicht leuchtenden Gasflamme sehr gut zu erkennen ist, diese Spitze durch neues Glühen zusammengeschmolzen, und zugleich die Temperatur des Bades und der Barometerstand notirt. Das erkaltete und gereinigte Rohr wurde 1/2 Stunde in dem Wagenkasten aufbewahrt, gewogen, die Wägung nach 1/2 Stunde controlirt und zugleich Temperatur der Wage und Barometerstand notirt.

Die Bestimmung des *Volumens* der Gasgemenge geschah in folgender Weise : In einem schmalen mit Wasser gefüllten Cylinder wurde die capillare Spitze des Rohres zertrümmert, so dafs keine längeren Röhrenstückchen entstanden, durch Aufschwenken des eingedrungenen Wassers die an den Wänden des freibleibenden Theils haftende Säure entfernt, nach etwa 12-stündigem Stehen im Gaszimmer an der Theilung des Rohres abgelesen und die Ablesung nach 2 Stunden controlirt (bei constanter Temperatur und Druck war indessen weder dann, noch nach 6 bis 8 Stunden eine Volumänderung des

Gases wahrnehmbar); das beobachtete Gasvolum ist unten als Luft + Sauerstoff = v aufgeführt. Die erhaltene Lösung von Salpetersäure mit Spuren salpetriger Säure wurde in den Cylinder entleert, das Rohr sorgfältig nachgespült, getrocknet und zum zweiten Mal sein Gewicht mit Luft gefüllt bestimmt, wobei das Gewicht der auf einem Filterchen gesammelten und nach vorsichtigem Einäschern des Filters im Platintiegel gewogenen Glassplitter addirt werden mufste; diese zweite Wägung des lufterfüllten Rohres differirte von der ersten nur bei drei Versuchen um mehr als 0,0008, nämlich bis 0,0015, selbstverständlich ist dieselbe aber nur als Controle benutzt. Das Rohr wurde nun die Oeffnung oben aufgestellt, der vorher gaserfüllte Raum mit dem Fernrohr genau bestimmt, derselbe aus einem calibrirten Tropfgefäfse genau mit Wasser gefüllt, dessen Volum abgelesen und das Versuchsrohr gewogen, und so das Volum in Cubikcentimeter von Luft + Sauerstoff in *doppelter* Weise bestimmt. Derselbe Weg wurde bei der nun folgenden Messung des Gesammtinhaltes des Rohrs befolgt, wobei noch der Inhalt der abgebrochenen engen Spitze addirt werden mufste.

Der Gesammtinhalt des Rohrs vermindert um das Volum der rückständigen atmosphärischen Luft würde das Volum des Dampfgemenges angeben; leider aber zeigte sich hier eine besondere Schwierigkeit dieser Bestimmungen darin, dafs in allen Fällen ein Theil des aus der Zersetzung der Salpetersäure stammenden Sauerstoffgases nicht wieder vom Wasser absorbirt wird, und so das Volum der rückständigen atmosphärischen Luft vermehrt. Da die Anwesenheit von Luft, wie im Eingange besprochen, hier nicht vermieden und ihr Volum auch nicht von vorn herein bestimmt werden konnte, so blieben nur zwei Wege zur Aufsuchung der hier nöthigen Correction : 1) Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in dem über Wasser rückständigen Gasgemenge bei jedem Versuche, und

2) Vorherbestimmung der aus bestimmter Menge Salpetersäure über Wasser unabsorbirt bleibenden Sauerstoffmenge. Ich habe den zweiten Weg befolgt, da er bequemer als der erste ist und eben so genaue Resultate verspricht; über die angestellten sehr zahlreichen Versuche mufs ich auf die Abtheilung III. dieser Mittheilung verweisen und beschränke mich hier darauf, bei den Versuchsresultaten die Gröfse der Correction (d. h. das Volum des freigebliebenen Sauerstoffgases) unter c für jeden Versuch anzugeben. — Hiernach wird das Volum V'' des Dampfgemenges gefunden, indem das Volum Luft + O bei 0° und 0,76 M. = v' vermindert um c von dem aus dem Cubikinhalt J des Rohrs unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck beim letzten Zuschmelzen und der Ausdehnung des Glases (0,000025 für 1° C.) berechneten Volum V' abgezogen wird :

$$V'' = V' - (v' - c).$$

Die Bestimmung des *Gewichtes* des Dampfgemenges geschah stets doppelt : 1) Durch directe Wägung; das Vol. der bei der Wägung des dampferfüllten Rohres verdrängten atmosphärischen Luft ergiebt sich durch Abziehen von $v' - c$ von dem unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand bei der Wägung reducirten Inhalt des Rohres, J^0; das Gewicht des Dampfgemenges ist daher, wenn G die Differenz der ersten (lufterfüllt) und zweiten (dampferfüllt) Wägung angiebt :

$$G' = G + \frac{J^0 - (v' - c)}{773}.$$

2) Auf *chemischem* Wege, welche Bestimmung stets zur Controle dann aber auch ausgeführt wurde, um ihr Resultat sofort zur Ableitung des unabsorbirt gebliebenen Sauerstoffvolums zu benutzen. Die aus dem Versuchsrohr entnommene saure Flüssigkeit (siehe oben) wurde mit Baryumhydrat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, überschüssige Kohlen-

säure eingeleitet und die Flüssigkeit im Becherglase bis fast zur Trockne verdampft, darauf der Rückstand mit wenig Wasser gelöst, kalt filtrirt und mit sehr wenig Wasser anhaltend (zur Entfernung der letzten Spur salpetersauren Salzes) gewaschen *). Das alsdann gefällte und gesammelte schwefelsaure Baryum wurde mit dem Filterchen in den halboffenen Platintiegel gebracht und letzteres durch so schwaches Erhitzen, dafs der Tiegel *nie* zum Glühen kam, verascht, dann geglüht und gewogen. Auf diesem Wege erhielt ich sehr genaue Resultate, die im Allgemeinen etwas höher ausfielen, als die der directen Wägung.

Für Berechnung der specifischen Gewichte der Dampfgemenge konnten die wie beschrieben gefundenen Gewichte und Volumina nicht direct verwandt werden, sondern sie mufsten noch eine Correction bezüglich des Wassergehaltes der angewandten Salpetersäure erfahren, um so das specifische Gewicht der aus der Salpetersäure allein entstandenen Gasgemenge zu finden. Wie oben angeführt betrug dieser Wassergehalt 0,45 pC.; derselbe wurde bei jedem Versuche für das gefundene Gewicht des Dampfes umgerechnet, die kleine Menge h des Wassers von diesem Gewicht und eben so das Volum des Dampfes desselben w von dem Volum des Dampfgemenges abgezogen. — Somit wird die Berechnung des specifischen Gewichtes s der Dampfgemenge durch folgenden Ausdruck gegeben :

$$s = \frac{\left(G + \frac{J^{0} - (v' - c)}{773}\right) - h}{(V' - (v' - c)) - w} \times 773.$$

*) Die genannten Vorsichtsmafsregeln müssen streng befolgt werden, um gute Resultate zu erzielen, da, wenn das Abdampfen nicht weit genug geschieht, oder zuviel Wasser zum Waschen benutzt wird, erheblich kohlensaures Baryum gelöst wird.

Betrachtet man die beschriebene Methode als eine solche der Dampfdichtebestimmungen, so unterscheidet sie sich von den bekannten vorzüglich durch die Erzeugung des Gases von der gewünschten Temperatur in geschlossenem Gefäfse und die Bestimmung des Druckes des Gases durch vorübergehende Oeffnung des erhitzten Gefäfses. Dadurch, dafs das überschüssige Gas bei diesem Oeffnen nothwendig mit einigem Druck entweicht, können Fehler entstehen; es ist sogar sofort wahrscheinlich, dafs bei dem Entweichen des überschüssigen Gases die Temperatur im Gefäfse sinkt, und indem sie nicht rasch genug durch die äufsere Erwärmung wieder constant wird, beim Zuschmelzen niedriger als die des Thermometers ist, und dadurch natürlich das Gewicht des Dampfes und das specifische Gewicht zu hoch gefunden werden. Aus solchen Gründen mufsten einige Versuche zur Feststellung der Fehlergrenze der Methode gemacht werden, wobei ich auch den Einflufs der bei den Versuchen mit Salpetersäure leider nöthigen Anwendung relativ kleiner Dampfvolume und der Art der Erhitzung im Luftbade zu prüfen wünschte. Die Versuche wurden mit Benzol ausgeführt und unterschieden sich von der gegebenen Beschreibung nur darin, dafs vor dem Erhitzen durch Auskochen mit der Flüssigkeit die Luft völlig ausgetrieben wurde, wobei natürlich das mehrfache Gewicht der Flüssigkeit, wie zuletzt Dampf, im Gefäfse blieb. Die ersten Versuche dieser Art gaben sämmtlich die Dampfdichte *erheblich zu klein* und dieses Resultat änderte sich auch nicht, als ich, um die Temperaturmessung noch sicherer zu stellen, ein Dampfbad von Amylalkohol oder von Anilin anwandte. Bei weiteren Versuchen fand ich die Ursache dieses Fehlers, welcher um so kleiner ist, je langsamer und ruhiger der überschüssige Dampf beim Aufblasen des heifsen Rohres entweicht. Letzteres kann man aber leicht erreichen, wenn man die Spitze des Rohres wirklich *capillar* macht, wo dann das Gas stets

langsam entweicht. Dieser Befund zeigt, dafs, wenn dem höheren Drucke folgend das Gas aus dem heifsen Rohr zu plötzlich (aus zu weit aufgeblasener Spitze) entweicht, in Folge des Stofses gleichsam die Verminderung des Druckes des im Rohr zurückbleibenden Gases die beabsichtigte Grenze, den herrschenden Barometerstand, überschreitet, und so das Gewicht des Dampfes und sein specifisches Gewicht zu klein gefunden werden mufs. Ob neben dieser auch noch die oben genannte Fehlerquelle eines Sinkens der Temperatur in Folge der starken Ausdehnung der Gase statthat, läfst sich so leicht nicht entscheiden, da sie einander entgegengesetzt wirken; es ist indessen klar, dafs die letztere Fehlerquelle eben so wie die wirklich beobachtete durch Verlangsamung des Ausströmens der Gase vermindert werden mufs. Hiernach war es also Bedingung für das Gelingen der Versuche, dafs die äufserste Spitze des Versuchsrohres (etwa 0,005 M. lang) ganz *capillar ausgezogen wurde*, was ich denn auch stets gethan habe.

Es bleibt mir endlich noch übrig, die Resultate zweier der genannten Versuche anzugeben als Belege dafür, dafs bei sorgfältiger Beobachtung der Vorsichtsmafsregeln auch bei sehr hohen Temperaturen noch genaue Messungen derselben erzielt werden :

Versuche mit Benzol :

Nr.	J	T (beim Zuschmelzen)	P (beim Zuschmelzen)	V'	t (bei der zweiten Wägung)	P (bei der zweiten Wägung)	J⁰	G	G'
	CC.		M.	CC.		M.	CC.	Grm.	Grm.
1	71,95	282,0°	0,7390	34,65	17,5°	0,7390	65,75	+ 0,0346	0,0851
2	122,40	275,0°	0,7452	60,18	17,5°	0,7452	112,79	+ 0,0639	0,1459

Specifisches Gewicht des Dampfes :

	Gefunden	Berechnet für C_6H_6
1	2,670	2,703
2	2,695	—

J bedeutet den Inhalt des Versuchsrohres bei *t* und P, *T* und *P* Temperatur und Druck beim Zuschmelzen des heifsen Rohres, *V'* das Volumen des dabei im Rohr rückständigen Dampfes bei 0° und 0,760 M., *t* und *P* Temperatur und Druck bei der zweiten Wägung, *J*⁰ das dabei vom Dampfe verdrängte Luftvolum, *G'* dessen Gewicht und *G* die Differenz der ersten und zweiten Wägung.

Die sehr grofse Genuigkeit des Versuches 2 ist natürlich nur zufällig, und es ist aufserdem zu bemerken, dafs bei den Versuchen mit Salpetersäure noch mehrere erhebliche Fehlerquellen (besonders die durch den freibleibenden Sauerstoff) hinzukommen, die hier gar nicht in Betracht kamen.

In den folgenden Tabellen habe ich nun die Resultate der Versuche mit Salpetersäure zusammengestellt, wobei nur diejenigen benutzt sind, bei denen die *doppelten* Wägungen und Messungen (siehe oben) hinreichend übereinstimmten.

1) *Volumbestimmungen :*

Dabei giebt *J* den Inhalt des Versuchsrohrs bei $t_{,}{}^{0}$, *T* und *P* Temperatur und Druck beim Zuschmelzen des Rohres nach dem Aufblasen (die Versuche 2, 4, 8 und 9 sind im Dampfe von Amylalkohol, Brombenzol und Anilin bei *P*, alle übrigen im Luftbade angestellt), *V'* das Volum bei 0° und 0,76 M. des Dampfgemenges + Luft; ferner *v* das Volum der rückständigen Luft + Sauerstoff bei $t^{0}_{,}$ und $P_{,}$ und *v'* dasselbe bei 0° und 0,76 M.

Nr.	J	T	P	V'	v	$t_{,}^{0}$	$P_{,}$	v'
	CC.		M.	CC.	CC.		M.	CC.
1	115,1	129,0°	0,7512	77,49	39,2	13,7°	0,7179	35,26
2	116,1	130,5	0,7410	76,82	12,1	11,3	0,7077	10,82
3	122,3	139,0	0,7380	78,95	18,1	4,0	0,7125	16,72
4	111,8	154,8	0,7458	70,35	15,9	9,8	0,7152	14,44
5	115,8	165,5	0,7470	71,14	36,0	4,6	0,7299	34,00
6	109,3	165,5	0,7508	67,49	34,3	13,7	0,7171	30,82
7	110,3	172,5	0,7470	66,30	17,7	4,6	0,7209	16,51
8	116,0	185,5	0,7513	68,58	29,2	1,8	0,7267	27,78
9	116,6	185,2	0,7490	68,77	22,7	7,7	0,7199	20,91
10	97,6	193,0	0,7428	56,14	9,3	8,0	0,7164	8,52
11	118,5	197,5	0,7363	66,93	25,4	0,0	0,7089	23,69
12	114,4	212,5	0,7534	64,09	25,7	6,0	0,7290	24,17
13	95,6	235,0	0,7569	51,45	8,0	4,9	0,7245	7,49
14	112,0	239,0	0,7363	58,19	21,7	0,0	0,7088	20,24
15	126,0	256,0	0,7498	64,54	12,5	3,5	0,7203	11,70
16	120,6	265,0	0,7410	60,06	9,4	3,5	0,7041	8,60
17	117,1	268,0	0,7427	58,12	22,0	14,7	0,7092	19,48
18	113,7	295,0	0,7364	53,33	6,4	2,7	0,7131	5,95
19	111,9	304,0	0,7409	51,99	20,7	12,9	0,7056	18,35
20	115,7	312,0	0,7410	53,04	8,9	2,5	0,7091	8,23

2. Bestimmung des *Gewichtes* auf *chemischem* Wege und daraus des freibleibenden Sauerstoff's *c* :

Nr.	$SBaO_4$	NHO_3 von 99,55 pC.	*c*	*v'—c*	Nr.	$SBaO_4$	NHO_3 von 99,55 pC.	*c*	*v'—c*
	Grm.	Grm.	CC.	CC.		Grm.	Grm.	CC.	CC.
1	0,1984	0,1077	1,64	33,62	11	0,1625	0,0882	3,27	20,42
2	0,3094	0,1681	2,32	8,50	12	0,1464	0,0795	3,36	20,81
3	0,2833	0,1539	2,58	14,14	13	0,1488	0,0808	2,33	5,16
4	0,2560	0,1390	2,97	11,47	14	0,1295	0,0703	2,49	17,75
5	0,1614	0,0876	2,53	31,47	15	0,1669	0,0906	2,83	8,87
6	0,1688	0,0917	2,57	28,25	16	0,1591	0,0864	2,54	6,06
7	0,2122	0,1153	3,01	13,50	17	0,1174	0,0637	2,68	16,80
8	0,1659	0,0901	3,08	24,70	18	0,1471	0,0799	2,23	3,72
9	0,1984	0,1077	3,24	17,67	19	0,1082	0,0588	2,47	15,88
10	0,1846	0,1002	2,64	5,88	20	0,1393	0,0757	2,25	5,98

3. *Gewichtsbestimmungen.*

Hier bezeichnet G die Differenz der ersten Wägung (lufterfüllt) und der zweiten des zugeschmolzenen, mit Dampf (und Luft) gefüllten Rohres (bei $t^0_{,,}$ und $P_{,,}$ Barometerstand gewogen), J^0 das dem Rauminhalt des Rohres bei $t^0_{,,}$ und $P_{,,}$ entsprechende Luftvolum bei 0° und 0,76 M., $J^0-(v'-c)$ das bei der zweiten Wägung von den Zersetzungsproducten der Salpetersäure verdrängte Luftvolum und g dessen Gewicht.

Nr.	G	$t^0_{,,}$	$P_{,,}$	J^0	$J^0-(v'-c)$	g
	Grm.		M.	CC.	CC.	Grm.
1	+ 0,0124	15,8°	0,7430	106,37	72,75	0,0941
2	+ 0,0413	17,0	0,7410	106,57	98,07	0,1269
3	+ 0,0310	18,0	0,7314	110,42	96,28	0,1246
4	+ 0,0146	9,5	0,7458	106,02	94,55	0,1223
5	— 0,0112	14,0	0,7470	108,27	76,80	0,0994
6	— 0,0055	17,0	0,7508	101,65	73,40	0,0950
7	— 0,0003	14,0	0,7470	103,13	89,62	0,1159
8	— 0,0162	18,0	0,7513	107,58	82,88	0,1072
9	— 0,0117	8,0	0,7459	111,18	93,51	0,1210
10	— 0,0058	18,5	0,7428	89,34	83,46	0,1080
11	— 0,0243	15,0	0,7329	108,33	87,91	0,1137
12	— 0,0300	18,0	0,7534	106,40	85,59	0,1107
13	— 0,0278	17,5	0,7566	89,44	84,28	0,1090
14	— 0,0410	14,0	0,7363	103,22	85,47	0,1106
15	— 0,0499	15,5	0,7498	117,64	108,77	0,1407
16	— 0,0508	14,0	0,7410	111,90	105,84	0,1369
17	— 0,0536	14,0	0,7427	108,86	92,05	0,1191
18	— 0,0520	13,0	0,7364	105,16	101,44	0,1312
19	— 0,0557	14,0	0,7363	103,13	87,24	0,1129
20	— 0,0546	17,5	0,7410	106,02	100,04	0,1294

4. Aus diesen Resultaten ergeben sich folgende *Rechnungselemente.*

h bedeutet das Gewicht und *w* das Volum als Dampf des Wassers, welches die Menge $G+g$ Salpetersäure von 0,45 pC. Wassergehalt enthält.

Nr.	$V'-(v'-c)$	$G+g$	*h*	*w*	Nr.	$V'-(v'-c)$	$G+g$	*h*	*w*
	CC.	Grm.	Grm.	CC.		CC.	Grm.	Grm.	CC.
1	43,87	0,1065	0,0005	0,59	11	46,41	0,0894	0,0004	0,50
2	68,32	0,1682	0,0007	0,94	12	43,28	0,0807	0,0004	0,45
3	64,81	0,1556	0,0007	0,87	13	46,29	0,0812	0,0004	0,45
4	58,88	0,1369	0,0006	0,76	14	40,44	0,0696	0,0003	0,39
5	39,67	0,0882	0,0004	0,49	15	55,68	0,0908	0,0004	0,51
6	39,14	0,0895	0,0004	0,50	16	54,01	0,0861	0,0004	0,48
7	52,80	0,1156	0,0005	0,64	17	41,31	0,0655	0,0003	0,36
8	43,88	0,0910	0,0004	0,51	18	49,61	0,0792	0,0004	0,44
9	51,10	0,1093	0,0005	0,61	19	36,10	0,0572	0,0002	0,32
10	50,26	0,1022	0,0004	0,57	20	47,06	0,0748	0,0003	0,42

5. In der folgenden Tabelle sind unter *s* die aus diesen Beobachtungen abgeleiteten specifischen Gewichte (Luft = 1) der Dampfgemenge, die bei den Temperaturen *T* aus der Salpetersäure entstehen, unter *S* dieselben H = 1 aufgeführt.

Nr.	*T*	*s*	*S*	Nr.	*T*	*s*	*S*
1	129,0°	1,893	27,32	11	197,5°	1,499	21,62
2	130,5	1,919	27,70	12	212,5	1,449	20,91
3	139,0	1,873	27,02	13	235,0	1,363	19,66
4	154,3	1,813	26,16	14	239,0	1,337	19,30
5	165,5	1,732	25,00	15	256,0	1,267	18,28
6	165,5	1,782	25,72	16	265,0	1,238	17,86
7	172,5	1,706	24,62	17	268,0	1,233	17,79
8	185,2	1,666	24,04	18	295,0	1,237	17,85
9	185,5	1,615	23,30	19	304,0	1,232	17,77
10	193,0	1,584	22,85	20	312,0	1,235	17,82

Die specifischen Gewichte zeigen eine nicht gleichmäfsige aber stetige Abnahme bis zu Nr. 15, 256,0°, von wo bis 312,0° keine Aenderung des specifischen Gewichts mehr stattfindet, soweit dieses durch die bei diesen hohen Temperaturen sehr erschwerten Bestimmungen bewiesen werden kann. Daher sind bei Berechnung der Interpolationsformeln auch nur die Versuche Nr. 1 bis 15 benutzt. Solche Interpolationsformeln mufsten zwei aufgesucht werden, um Werthe zu erhalten, die sich den Beobachtungen hinreichend anschliefsen. Zur Berechnung der ersten Formel sind die Mittel aus den Versuchsresultaten 1, 2 und 3; 3 und 4; 5, 6 und 7; 7, 8 und 9 als definitive Bedingungsgleichung aufgestellt, woraus sich folgende Formel berechnet :

1. $s = 1,68619 + 0,0069874 \, . \, t - 0,000044736 \, . \, t^2 + 0,000000029869 \, . \, t^3$.

Mit Hülfe dieser Formel sind zunächst die folgenden Werthe s' zur Vergleichung mit den beobachteten s berechnet :

Nr.	T	s	s'	Differenz	Nr.	T	s	s'	Differenz
1	129,0°	1,893	1,907	+ 0,013	6	165,5°	1,782	1,753	— 0,029
2	130,5	1,919	1,902	— 0,017	7	172,5	1,706	1,714	+ 0,008
3	139,0	1,873	1,873	0,000	8	185,2	1,666	1,636	— 0,030
4	154,3	1,813	1,809	— 0,005	9	185,5	1,615	1,634	+ 0,019
5	165,5	1,732	1,753	+ 0,021					

Zur Berechnung der zweiten Formel sind die Mittelwerthe aus den Versuchsresultaten 8, 9, 10 und 11 ; 10, 11 und 12; 12, 13 und 14; 13, 14 und 15 als definitive Bedingungsgleichung genommen; man erhält die Formel :

2. $s = 17,1814 - 0,201521 \, . \, t + 0,00087296 \, . \, t^2 - 0,0000012848 \, . \, t^3$.

mit deren Hülfe zunächst zur Vergleichung mit den beobachteten s, die folgenden Werthe s' berechnet sind :

Nr.	T	s	s'	Differenz	Nr.	T	s	s'	Differenz
8	185,2°	1,666	1,640	— 0,026	12	212,0°	1,449	1,449	— 0,000
9	185,5	1,615	1,637	+ 0,027	13	235,0	1,363	1,359	— 0,005
10	193,0	1,584	1,568	— 0,016	14	239,0	1,337	1,342	+ 0,005
11	197,5	1,499	1,534	+ 0,065	15	256,0	1,267	1,247	— 0,020

Eine tabellarische Zusammenstellung dieser specifischen Gewichte gebe ich am Ende der Abhandlung II. zusammen mit den nach einer zweiten Methode erhaltenen.

Versuche mit verdünnter Salpetersäure.

Ich habe eine Reihe Versuche angestellt, um einen annähernden Schlufs auf den Einflufs der Beimengung gröfserer Mengen Wasser auf die Zersetzung der Salpetersäure zu gewinnen. Die angewandte Säure war wie die concentrirte rein dargestellt (siehe oben) und gab bei der wie oben angestellten Analyse die Zusammensetzung:

NHO_3	87,86
OH_2	12,14
	100,00.

Die im Wesentlichen wie die beschriebenen ausgeführten Versuche zeigten zunächst, dafs alle die Schwierigkeiten, welche auf unvollkommener Vergasung beruhen, im geschlossenen Rohre hier noch in ungleich höherem Grade eintraten. Dadurch wurde veranlafst, dafs Versuche bei niederen Temperaturen keine Aussicht auf Erfolg hatten. Das hier sehr grofse Volum des Wasserdampfes bedingt ferner, dafs bei den durch die Methode vorgeschriebenen Dimensionen der Gefäfse das Volum der aus der Salpetersäure selbst stammenden Dampfgemenge nur klein und so die Bestimmung noch unsicherer wurde. Um diesen Uebelstand möglichst zu beseitigen, habe ich das mit der passenden kleinen Menge Säure gefüllte Ver-

suchsrohr sehr behutsam so lange erwärmt, bis aus der capillaren Spitze reichlich Dämpfe hervortraten und erst dann zugeschmolzen. Durch dieses Erwärmen der Säure erfährt aber ihre Zusammensetzung schon eine Aenderung; die Methode selbst, wonach die Quantität der Salpetersäure im Versuchsrohr in doppelter Weise: 1) durch directe Wägung (NHO_3 + Wasser) und 2) auf chemischem Wege (NHO_3 allein) bestimmt wird, ergiebt hierfür eine Controle, die allerdings wegen der geringen Mengen Säure nicht sehr scharf sein kann, die ich aber doch hier zu benutzen gezwungen war.

Bei den meisten Versuchen war entweder die Luft aus dem Versuchsrohr nicht hinreichend entfernt gewesen und daher das Volum der Dämpfe zu klein, oder der Wassergehalt der rückständigen Salpetersäure erheblich höher als der der angewandten. Daher führe ich diese Versuche hier gar nicht an und beschränke mich auf folgende, welche recht gut gelungen scheinen; die Bezeichnungen sind die oben benutzten:

1) Volumbestimmungen:

Nr.	*J*	*T*	*P*	*V'*	*v*	*t,*	*P,*	*v'*
	CC.		M.	CC.	CC.		M.	CC.
1	120,5	154,3°	0,7458	75,825	6,6	9,8°	0,7109	5,96
2	114,2	185,2	0,7468	67,154	21,4	11,1	0,7159	19,36
3	118,05	193,0	0,7426	67,885	8,4	6,2	0,7128	7,70

2) Gewichtsbestimmungen auf chemischem Wege:

Nr.	$SBaO_4$	NHO_3	NHO_3 +12,14pC.aq.	*c*	*v'—c*
	Grm.			CC.	CC.
1	0,2239	0,1211	0,1377	1,12	4,84
2	0,1494	0,0808	0,0919	0,84	18,52
3	0,1790	0,0968	0,1102	1,07	6,61

3) Gewichtsbestimmungen :

Nr.	G	$t_{\prime\prime}$	$P_{\prime\prime}$	J^0	$J^0-(v'-c)$	g
	Grm.		M.	CC.	CC.	Grm.
1	— 0,0011	9,5°	0,7458	114,276	109,436	0,1416
2	— 0,0210	14,0	0,7468	106,747	88,227	0,1141
3	— 0,0219	15,0	0,7426	109,093	103,481	0,1339

Daraus folgen die Rechnungselemente :

	$V'-(v'-c)$	$G+g$	h	w
	CC.	Grm.	Grm.	CC.
1	70,985	0,1405	0,0194	24,044
2	48,634	0,0931	0,0123	15,244
3	61,263	0,1120	0,0152	18,838

Im Folgenden sind unter *s* die so gefundenen specifischen Gewichte (Luft = 1) der Dampfgemenge zusammengestellt, welche aus wasserfrei gedachter Salpetersäure, die mit dem beigesetzten Wassergehalt angewandt wurde, bei den Temperaturen *T* entstanden :

Nr.	*T*	*s*	Wassergehalt der Säure
1	154,3°	1,993	13,84 pC.
2	185,2	1,870	13,22
3	193,0	1,760	13,58.

Diese Resultate beweisen sicher, dafs die Gegenwart erheblicher Mengen Wasser die Zersetzung der Salpetersäure bei hoher Temperatur (als Dämpfe) beträchtlich verlangsamt, indem das specifische Gewicht der aus der Zersetzung stammenden Dampfgemenge bei gleicher Temperatur höher ist, als wenn kein Wasser beigemengt war. Bei den Versuchen mit concentrirter Salpetersäure ergab sich, dafs das specifische

Gewicht der Dampfgemenge von 256° etwa aufwärts constant blieb; so sehr ich wünschte, dieses Verhalten auch bei verdünnter Salpetersäure zu prüfen, so sind doch die Schwierigkeiten hier so grofs, dafs keine Aussicht auf sichere Resultate bleibt.

II. Zweite Versuchsreihe.

Neue Methode der Bestimmung der Dampfdichte.

Nach der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Methode liefs sich nur durch mühsame Controlversuche eine genügende Sicherheit für die spec. Gewichte der aus der Zersetzung der Salpetersäure entstandenen Dampfgemenge gewinnen. Dieser Umstand veranlafste mich, eine *einfachere* und von der ersten *ganz unabhängige* Methode aufzusuchen, um dadurch die Sicherheit der Resultate der ersten zu erhöhen; zugleich wünschte ich auch zuverlässige Bestimmungen bei etwas niedereren Temperaturen zu erhalten, als dieses bisher möglich war.

Die von mir festgestellte *neue* Methode unterscheidet sich von allen bekannten durch die Art der Bestimmung des Volumens des Gases, welche auf Folgendem beruht : die *genau gewogene Substanz* wird im geschlossenen Gefäfse von genau bekanntem Inhalte bei Gegenwart eines *genau bekannten* Volumens eines *indifferenten Gases* vergast und mit letzterem gemengt, alsdann bei constanter Temperatur der Druck des Gasgemenges gleich dem der Atmosphäre gemacht, und nach dem Erkalten des wieder geschlossenen Rohrs das *Volum des im Gefäfse rückständigen indifferenten Gases* genau gemessen. — Damit sind alle zur Berechnung des gesuchten spec. Gewichtes erforderlichen Beobachtungselemente gegeben; denn wenn J^0 das Volum des angewandten indifferenten Gases,

V' das Volum des nach der vorübergehenden Oeffnung des Versuchsgefäfses bei der Versuchstemperatur rückständigen Gemenges von Dampf und indifferentem Gase, und v' das darin enthaltene Volum des letzteren, alle Volume bei 0° und 0,760 M. Druck sind, so ist, da das Volum des rückständigen Dampfes der Substanz = $V'-v'$, das Volum W' des Dampfes der A Grm. angewandten Substanz gegeben durch die Gleichung :

$$1)\quad W' = \frac{(V'-v').J^0}{v'},$$

und, da A keinerlei Correction erfordert, das spec. Gewicht des Dampfes :

$$2)\quad s = \frac{A}{W'} \times 773.$$

Die neue Methode hat den Vorzug der von Gay-Lussac der genaueren Abwägung der Substanz, und dafs spurenweise Verunreinigung derselben nicht so empfindliche Fehler bedingen, wie bei der von Dumas. Die Bestimmung des Volumens erfordert allerdings zwei Beobachtungen mehr als letztere, von denen aber die erste, die des Volumens des angewandten indifferenten Gases, sehr sicher und leicht angestellt werden kann, und nur die zweite, die des Volumens des rückständigen indifferenten Gases, weniger leicht ist. Man sieht leicht, dafs ein Fehler gerade in letzter Beobachtung sehr grofsen Einflufs auf das Resultat hat, weshalb dieselbe ganz besonders sorgfältig auszuführen ist.

Anstellung der Versuche. — Man wägt die Substanz in leicht zerbrechliche Glaskugeln eingeschmolzen ab. Bei Salpetersäure müssen die dazu benutzten Glasröhren auf ihre Nichtangreifbarkeit durch die Säure geprüft sein; da die Salpetersäure nicht erhitzt werden darf, so mufs das Einfüllen besonders vorsichtig geschehen, indessen schadet ein freibleibender Raum von bis zu 0,05 CC. nicht, da der Fehler leicht durch eine kleine Correction bei der Volumbestimmung

auszugleichen ist. Die Menge der Substanz ist am Besten so grofs, dafs das Volum des daraus entstehenden Dampfes nicht sehr verschieden von dem des indifferenten Gases ist, da dann die Volumbestimmung genauer wird.

Als Versuchsgefäfs dient ein Rohr, am Besten aus schwer schmelzbarem Glase, welches bei Salpetersäure noch besonders auf Nichtangreifbarkeit durch dieselbe geprüft und mit Salpetersäure gereinigt war. Das unten rund zugeschmolzene, mit einer aufgeätzten Millimetertheilung von passender Länge versehene Rohr wurde nach dem Einbringen der Substanz oben zu einer etwa 0,002 M. weiten langen Spitze ausgezogen. Die angewandten Röhren besafsen bei etwa 0,0015 M. Wandstärke 0,025 M. inneren Durchmesser und bei 0,400 M. Länge einen Inhalt von bis 140 CC., können aber auch noch gröfser genommen werden.

Als indifferentes Gas wandte ich bei Salpetersäure (und Brom) immer Luft, bei Chlorschwefel Stickgas an. Die Füllung damit geschah, indem das Rohr durch Caoutchouc mit einem kurzen Glasrohr verbunden, und durch dessen eine Oeffnung ein enges Glasrohr bis auf den Boden der Röhre reichend das Gas sorgfältig getrocknet eingeleitet wurde, während die zweite Oeffnung ebenfalls mit einem Chlorcalciumapparat verbunden war; bei Stickgas war die Oeffnung des Rohrs abwärts gekehrt. Nach mindestens $^1/_2$ stündigem Durchleiten wurde das Gasleitungsrohr entfernt und die Spitze rasch zu einer capillaren ausgezogen und zugeschmolzen, nach dem Erkalten derselbe Gasleitungsapparat aber mit ganz kurzem Zuleitungsrohr versehen luftdicht aufgesetzt, die oberste Spitze des Rohrs in der Oeffnung des Zuleitungsröhrchens abgebrochen, und während sehr langsam Gas durchströmte, das Ganze im Gaszimmer 2 bis 3 Stunden stehen gelassen, dann der Kork mit dem Zuleitungsrohr rasch entfernt, die capillare nun hervorragende Spitze durch rasche Annäherung

einer Flamme zugeschmolzen und Druck und Temperatur beobachtet *). Man zerschellt nun die Substanzkugel und erhitzt das Rohr. Dabei habe ich mich in einigen Fällen des in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Luftbades, vorwiegend aber eines Dampfbades bedient. Dasselbe besteht entweder 1) aus einem horizontalem, etwa 0,045 M. weitem Glasrohr *A* (Fig. 3, Taf. II), an den Enden durch Korke geschlossen, in welches der Dampf bei *a* ein-, bei *b* in das Kühlrohr ausströmt; das Versuchsrohr steckt mäfsig fest in dem aus Eisendraht gewundenen Halter *h*, dessen Handhabe (durch Einkitten der Drahtenden mit Gyps in ein Glasrohr erhalten) zum bequemen Drehen und Verschieben des Rohrs dient; die zweite (enge) Mündung *c* des Ausströmungsrohrs ist durch Kork geschlossen, bis die capillare Spitze des Versuchsrohrs daraus vorgeschoben werden soll. Da das Dampfrohr bei höheren Temperaturen leicht zerspringt, so habe ich vorzüglich 2) ein solches aus Kupfer (und auch kupfernen Destillirkolben) angewandt; Fig. 4, Taf. II zeigt den Durchschnitt des Apparats in etwa $^1/_5$ natürlicher Gröfse; der Eisendrahthalter *h* umschliefst das Versuchsrohr nur kurz, und dessen Handhabe gestattet wieder das Drehen und Verschieben des Rohrs, dessen sichere Lage noch durch fünf halbkreisförmig an den Mündungen des Dampfrohrs befestigte starke Drähte *i* unterstützt wird. Der Dampf strömt bei *a* ein und hauptsächlich bei *b* in das Kühlrohr, zum kleineren Theil aber auch bei *c* durch

*) Man hat nicht zu fürchten, dafs hierbei durch die *kurze* Annäherung des Beobachters und der Flamme das Volum des Gases geändert werde; indessen habe ich zu weiterem Schutz das Rohr stets in einem bis oben reichenden weiten Glascylinder aufgestellt. Die Füllung mit indifferentem Gase kann auch nach Belieben in anderer Weise geschehen, und ist bei anderen Gasen dadurch erleichtert, dafs meist eine geringe Beimengung von Luft keinen Nachtheil bringt.

das angesetzte *enge* Rohr in ein Condensationsgefäfs ab. Soll der Versuch beendigt werden, so wird das Rohr *c* vorsichtig entfernt, nachdem das Versuchsrohr so weit vorgeschoben ist, dafs durch dasselbe die freiwerdende Oeffnung des Korks abgeschlossen ist, und nun sogleich die frei herausragende capillare Spitze in einer Flamme aufblasen lassen, wenn kein Dampf mehr hervordringt wieder zugeschmolzen und zugleich der Barometerstand beobachtet. Die Handhabung dieses metallenen Dampfbades ist sehr leicht und kann leicht noch dahin abgeändert werden, dafs die Anwendung von Korkverschlüssen, die bei sehr hohen Temperaturen zu leicht zerstörbar sind, fast ganz vermieden wird. Ein besonderer Vorzug des Verfahrens ist, dafs auch die capillare Spitze des Versuchsrohrs (wie dessen ganze Länge) gleichmäfsig mit erhitzt wird und eine Condensation von Flüssigkeit darin selbst bei dem höheren Druck nicht eintreten kann. — Die Dauer der Erhitzung war im Dampfbade gegen $^{3}/_{4}$ im Luftbade 1 Stunde; während dieser Zeit mufs, um die unbedingt nöthige vollständige Mischung des Dampfes mit dem indifferenten Gase zu erreichen, das Rohr mit Hülfe der hervorragenden Handhabe häufig gedreht werden. Um dann durch Aufblasenlassen und Wiederzuschmelzen der in genannter Weise vorgeschobenen Spitze den Druck der restirenden Gase zu bestimmen (gleich dem der Atmosphäre zu machen), ist es auch hier erforderlich, dafs die Spitze des Rohrs *wirklich capillar* sei, da sonst in Folge des zu raschen Ausströmens des Gases das rückständige Gas unter geringerem Druck als dem der Atmosphäre eingeschmolzen und das spec. Gewicht dann natürlich *zu klein* gefunden wird (vgl. die Mittheilung 1).

Die Bestimmung *der Volumina* geschah stets doppelt, durch Messung und Auswägen mit Wasser, indem das erkaltete Rohr in einem Cylinder mit Wasser, oder bei Brom und Chlorschwefel zu sicherer Vermeidung der Tension ihrer

Dämpfe mit sehr verdünnnter Natronlauge eingesetzt, die Spitze bis zu einer Oeffnung von etwa 0,002 M. Weite zertrümmert und nachdem durch Aufschwenken der eingedrungenen Sperrflüssigkeit die an den Wänden des Rohrs haftende Substanz entfernt war, das Ganze 12 Stunden im Gaszimmer sich selbst überlassen wurde. Darauf wurde mit dem Fernrohr der Stand der Flüssigkeit innerhalb und aufserhalb des Rohrs an der Scala desselben, sowie Temperatur und Luftdruck bestimmt, das Rohr alsdann entleert, getrocknet, gewogen und senkrecht die Oeffnung nach oben aufgestellt, und bis zu dem Theilstrich, bis wohin es vorher mit Gas gefüllt war, aus einem genau getheilten Tropfgefäfs mit Wasser gefüllt, dessen Stand an der Theilung des Rohrs, sowie dessen Volumen mit dem Fernrohr bestimmt, und das Rohr zum zweiten Mal gewogen, dann das Rohr ganz mit Wasser gefüllt, dessen Volum bestimmt und das Rohr zum dritten Mal gewogen.

Die erste Messung und die Differenz der ersten und zweiten Wägung vermindert um den doppelten Fehler des Meniscus für das Rohr geben das Volum des *rückständigen indifferenten Gases* *). Bei dieser Messung kann möglicherweise durch Absorption des Gases in dem Wasser der Sperrflüssigkeit ein Fehler entstehen; bei Anwendung von atmosphärischer Luft läfst sich derselbe leicht vermeiden, indem die Sperrflüssigkeit vor dem Versuche bei annähernd der Temperatur der Oeffnung des Rohrs und der Beobachtung mit Luft geschüttelt wird, welchen Weg ich stets einschlug; bei Anwendung von Stickgas habe ich ähnlich in die Sperrflüssig-

---

*) Statt dieses Verfahrens habe ich auch wohl ein solches Versuchsrohr ein für alle Mal genau calibrirt, da dasselbe Rohr für mehr (in einem Fall für 7) Versuche dienen kann.

keit vor dem Versuch dieses längere Zeit eingeleitet, und ähnlich würde auch bei Wasserstoffgas zu verfahren sein.

Die zweite Messung und die Differenz der ersten und dritten Wägung geben das Volum *J* des angewandten indifferenten Gases; dasselbe mufs corrigirt werden: 1) bezüglich des unter Wasser abgebrochenen Theiles der Spitze des Versuchsrohrs, dessen Inhalt zu *addiren* ist (diesen meist nur etwa 0,05 CC. betragenden Fehler habe ich durch Messung an einer möglichst ähnlich geformten anderen Spitze bestimmt); 2) bezüglich des Volumens der Substanz und des Glases der sie einschliefsenden Kugel, welches, aus den bekannten Gewichten und den specifischen Gewichten beider abgeleitet, *abzuziehen* ist *). — Für die Berechnung des Volums *V'* (Dampf und indifferentes Gas nach dem Aufblasen) ist bei der Correction 2 das Volum der flüssigen Substanz *wegzulassen,* da ja deren Raum von den Gasen mit erfüllt wird; da hiernach das rohe Volum von Dampf und indifferentem Gas von *J* etwas verschieden ist, so ist es unten mit *J'* bezeichnet.

Bei den Versuchen mit Salpetersäure bedarf das Volum *v* des rückständigen indifferenten Gases einer sehr wichtigen Correction, indem nämlich, wie schon in der vorhergehenden Mittheilung besprochen, der bei Zersetzung der Salpetersäure gebildete Sauerstoff über Wasser *nie* vollständig wieder absorbirt und so das Volum *v* zu grofs gefunden wird. Ich habe schon in der vorigen Mittheilung angedeutet, in wie weit die Menge dieses freibleibenden Sauerstoffs eine annähernd bestimmte Gröfse ist; der günstigste Fall hierfür scheint, wie im dritten Abschnitt zu zeigen, der zu sein, wo die Salpetersäure mit sehr viel Luft (1 Grm. NHO_3 : 800 bis 1800 CC.

---

*) Enthielt die Substanzkugel Luft, so corrigirt sich dieser Fehler, wenn deren Volum *sehr klein* ist, genügend von selbst durch das genannte Verfahren.

Luft) erhitzt wurde; dieses Verhältnifs ist aber bei den hier beschriebenen Versuchen immer vorhanden, so dafs ich hoffen darf, dafs auch bezüglich dieser schwierigen Correction die Resultate weit gröfsere Sicherheit erhalten. Die Gröfse der Correction ist unten bei jedem Versuche in der Columne unter *c* notirt; zu ihrer Berechnung mufs zunächst aus J^0, v' und *A* der angewandten Menge Salpetersäure die Gewichtsmenge der letzteren gefunden werden, die oder deren Zersetzungsproducte nach Beendigung des Versuches rückständig war, sie ist

$$a = \frac{A \cdot v'}{J^0};$$

Durch Multiplication von *a* mit dem Volum des Sauerstoffgases, welches aus 1 Grm. NHO_3 für die betreffende Temperatur unabsorbirt bleibt, erhält man *c*. Da nun v' nicht die rückständige Luft allein, sondern diese + *c* ist, so wird *a* etwas zu hoch gefunden, und man könnte ein genaueres Resultat erhalten, wenn man das durch Abziehen des so berechneten *c* von v' corrigirte Luftvolum erst benutzte, um endgültig die Menge der NHO_3 zu berechnen :

$$a' = \frac{A\,(v' - c)}{J^0}.$$

Der durch Nichtbeachten dieser Vorsicht entstehende Fehler ist aber so klein, dafs er meist vernachlässigt werden durfte.

Nachdem ich im Vorigen die neue Methode allgemein und auch mit den in bisher untersuchten Fällen erforderlichen Abänderungen beschrieben habe, kann ich im Folgenden die Resultate zunächst derjenigen Versuche angeben, welche zur Prüfung der Genauigkeit der Methode angestellt wurden.

Versuche mit Brom.

Das dazu verwandte Brom war aus käuflichem „reinem" durch langes Stehen mit trockenem Bromnatrium, Abgiefsen und Destilliren rein dargestellt.

In der folgenden Tabelle bedeutet J das Volum der angewandten atmosphärischen Luft bei t^0 und P^0 Druck, $J_{,}$ das Volum des Dampfes + Luft nach dem Aufblasen und Wiederzuschmelzen bei der Temperatur der Messung $t^0_{,}$, T und $P^0_{,}$ Temperatur und Druck desselben beim Zuschmelzen, v das Volum der rückständigen atmosphärischen Luft bei $t^0_{,,}$ und $P^0_{,,}$ *); ferner bedeuten J^0, V' und v' dieselben Volumina reducirt auf 0° und 0,76 M. Druck und A die Menge der angewandten Substanz.

Nr.	J	t	P^0	$J_{,}$	T	$P^0_{,}$	v	$t_{,,}$	$P^0_{,,}$
	CC.	°	M.	CC.	°	M.	CC.	°	M.
1	86,85	15,0	0,7455	86,9	99,5 im Wasserdampf bei $P_{,}$	0,7440	54,8	15,5	0,7265
2	85,95	15,2	0,7443	86,0	185,0 im Anilindampf bei $P_{,}$	0,7434	43,6	17,1	0,7237
3	88,33	16,6	0,7440	88,5	161,0 im Luftbade	0,7432	32,2	14,5	0,7202

Nr.	A	J^0	V'	v'
	Grm.	CC.	CC.	CC.
1	0,1470	80,760	62,469	49,573
2	0,1618	79,739	50,342	39,073
3	0,5150	81,519	54,627	28,976

Daraus folgt nach oben gegebener Gleichung 1 das Volum des Bromdampfes :

	1	2	3
$W' =$	21,009	22,998	72,165 CC.

Das spec. Gewicht des Bromdampfes erhält man zu :

1	2	3	Berechnet für Br = 80
5,409	5,438	5,516	5,544.

*) Die Barometerstände sind alle bezüglich der Ausdehnung des Quecksilbers reducirt, und dasselbe ist bei den unten mitgetheilten Versuchen mit Chlorschwefel und mit Salpetersäure geschehen.

Bei den Versuchen 1 und 2 ist absichtlich das Volum des Bromdampfes sehr klein gewählt, um den Fehler der Volumbestimmung möglichst hervortreten zu lassen, während die Temperaturbestimmung durch Anwendung des Dampfbades möglichst fehlerfrei war; bei dem Versuch 3 ist umgekehrt für die Volumbestimmung der günstigste Fall gewählt, wo das Volum des Dampfes nicht sehr verschieden von dem des indifferenten Gases, zur Erhitzung aber das Luftbad angewandt. Wie zu erwarten hat der Versuch 3 das beste, ein sogar sehr gutes Resultat ergeben.

Versuche mit Chlorschwefel, S_2Cl_2.

Die Substanz war durch wiederholte Destillation (vor Feuchtigkeit geschützt) aus einer gröfseren Menge des etwas überschüssigen Schwefel enthaltenden Rohproductes rein dargestellt. Als indifferentes Gas ist Stickgas angewandt. Die in folgender Tabelle benutzten Bezeichnungen sind dieselben wie bei den Versuchen mit Brom.

Nr.	J	t	P^0	$J_{,}$	T	$P^0_{,}$	v	$t_{,,}$	$P^0_{,,}$
	CC.	0	M.	CC.	0	M.	CC.	0	M.
1	126,44	18,2	0,7428	126,60	185,0 im Anilindampfb. $P_{,}$	0,7446	59,95	18,8	0,7200
2	117,25	19,4	0,7367	117,50	185,0 ebenso	0,7451	47,05	19,1	0,7181
3	134,57	5,9	0,7467	134,75	130,7 im Amylalkoholdampf b. $P_{,}$	0,7450	70,45	6,7	0,7273

Nr.	A	J^0	V'	v'
	Grm.	CC.	CC.	CC.
1	0,2764	115,860	74,224	53,137
2	0,4220	106,119	68,936	41,550
3	0,2969	129,423	89,587	65,802

Daraus folgt das Volum des Chlorschwefeldampfes nach Gleichung 1 :

	1	2	3
W' =	45,978	69,944	46,674 CC.

Das spec. Gewicht des Dampfes vom Chlorschwefel findet man zu :

1	2	3	Berechnet für S_2Cl_2 = 135
4,647	4,664	4,917	4,678.

Wie man sieht haben die Bestimmungen 1 und besonders 2 sehr günstige Resultate ergeben; bei 1 ist das Verhältnifs der Volume von Dampf und indifferentem Gas noch wenig günstig für genaue Messung von v, und könnte auch bei 2 noch günstiger sein, wenn mehr (bis 0,7 Grm.) Substanz angewandt wäre. Bei Versuch 2 würde ein Fehler in der Beobachtung von v' von 0,1 CC. (entsprechend 0,3 Theilstrichen an der Theilung des Versuchsrohrs) eine Differenz des resultirenden spec. Gewichts von 0,02 (d. h. etwa 0,4 pC. desselben) veranlassen, bei günstigeren Verhältnissen von $W' : J^0$ aber rasch eine noch weit kleinere. — Der Versuch 3 ist bei 130,7°, also über 10° unter dem Siedepunkte des Chlorschwefels angestellt, indem ich den Einflufs der starken Beimengung von indifferentem Gase zu dem Dampfe zu beobachten wünschte; das Verhältnifs beider war $W' : J^0 = 1 : 2,8$, der Fehler in der Dampfdichte (*5 pC.* derselben!) zeigt aber, dafs dennoch die Temperatur bei diesen Versuchen erheblich über dem Siedepunkte der Substanz gewählt werden mufs, um genaue Resultate zu erhalten.

Ich glaube, dafs die beschriebene neue Methode einer häufigen Anwendung zur Bestimmung der spec. Gewichte von Dämpfen fähig ist und bei der im Ganzen leichten Ausführbarkeit sehr gute Resultate erwarten läfst. An Genauigkeit steht die Methode bedeutend zurück gegen die von Bunsen, und wird letztere auch durch Abänderungen wohl nicht er-

reichen; eben so wird man die Methode wohl selten in den gewöhnlichen so zahlreichen Fällen der Dampfdichtebestimmung anwenden, wo fast immer die weit leichter ausführbare vortreffliche Methode von A. W. Hofmann benutzt werden kann. Dagegen empfiehlt sich die Methode in allen den Fällen, wo die Eigenschaften der Substanz deren Vergasung und Messung über Quecksilber nicht gestatten, besonders wenn die Eigenschaften und vielleicht auch schwierige Beschaffung gröfserer Mengen reiner Substanz die gewöhnliche Form der Methode von Dumas erschweren. — In einer Richtung bleibt es mir noch übrig, die neue Methode zu erweitern, nämlich für sehr hohe Temperaturen. Bei Versuch 2 mit Chlorschwefel berechnet sich der Druck, den die Gase bei der Versuchstemperatur 185,0° *vor* dem Aufblasen der Spitze ausüben, zu 2,5 Atmosphären; ein so geringer Druck bringt keine Gefahr einer Explosion mit sich, wenn man aber die Temperatur über 300° steigerte, so würde allerdings das Versuchsgefäfs dem etwa 5 Atmosphären betragenden Drucke sicher widerstehen, es aber doch schon gerathen sein, durch Anwendung eines solid construirten Erhitzungsapparats (etwa des eisernen Luftbades) einen Schutz gegen Zufälligkeiten zu suchen. Ganz besonders ist aber zu prüfen, ob durch dasselbe einfache Verfahren, Aufblasen der capillaren Spitze und Wiederzuschmelzen, das Volum (der Druck) der rückständigen Gasmasse richtig bestimmt wird, da hier die Entweichung der Gase entsprechend dem höheren Druck heftiger eintreten mufs.

Versuche mit Salpetersäure.

Dieselben sind fast allein im Dampfbade angestellt, um möglichst sichere Temperaturmessungen zu erhalten, und für jede Temperatur mehrere Versuche ausgeführt. Bei 100° (im Wasserdampfbade) wird der Dampf der Salpetersäure für sich

allein noch nicht den Gesetzen für Ausdehnung der Gase gehorchen *). Dieses ist aber, wie im Eingange zu der vorhergehenden Notiz besprochen, hinreichend sicher der Fall, wenn dem Dampfe das etwa doppelte Volum indifferenten Gases, wie hier geschehen, beigemengt ist. — Die angewandte Salpetersäure wurde der in der vorhergehenden Notiz genannten grofsen Menge derselben entnommen, deren Zusammensetzung vorher aber nochmals geprüft; dieselbe war 99,55 NHO_3 und 0,45 pC. Wasser.

In der folgenden tabellarischen Zusammenstellung der Resultate bedeutet J das Volum der angewandten atmosphärischen Luft bei t^0 und P^0 Druck, $J_,$ das Volum des Dampfgemenges + Luft nach dem Aufblasen und Wiederzuschmelzen der Spitze bei der Temperatur der Messung t^0, T die Temperatur und $P^0_,$ den Druck beim Zuschmelzen, v das Volum der rückständigen atmosphärischen Luft + dem nicht absorbirten Sauerstoffgase bei $t^0_{,,}$ und $P^0_{,,}$ Druck. Ferner bedeuten in der zweiten Tabelle J^0, V' und v' die genannten Volumina bei 0° und 0,76 M. Druck, A die Menge der angewandten Salpetersäure, $a = \frac{v' . A}{J^0}$ die Gewichtsmenge der nach dem Wiederzuschmelzen im Rohr rückständigen Salpetersäure oder deren Zersetzungsproducte, c das Volum des über Wasser nicht wieder absorbirten Sauerstoffgases, d. h. die Correction, welche von v' abgezogen das Volum der rückständigen atmosphärischen Luft giebt, endlich $W' = \frac{(V' - [v' - c]) . J^0}{v' - c}$ das Volum des aus der Salpetersäure stammenden Dampfgemenges. Das Volum W' und das Gewicht A müssen noch corrigirt werden bezüglich des Volums als Dampf und des Gewichtes des der Salpetersäure ursprünglich beigemengten Wassers (0,45 pC.), die abzuziehen sind; dieses Gewicht ist unter a, das Volum unter h verzeichnet.

*) Eben so entspricht der Dampf der Untersalpetersäure bei 100° noch nicht vollständig der Formel NO_2; vgl. die vierte Abtheilung.

Nr.	J	t	P^0	$J_{,}$	T	$P^0_{,}$	v	$t_{,,}$	$P^0_{,,}$
	CC.	°	M.	CC.	°	M.	CC.	°	M.
1 a	99,42	11,0	0,7384	99,5	99,0 im Wasserdampf bei $P_{,}$	0,7305	51,5	11,2	0,7295
1 b	96,0	9,9	0,7386	96,1	99,0 ebenso	0,7304	45,9	11,8	0,7207
1 c	102,03	13,9	0,7402	102,1	99,3 ebenso	0,7405	57,1	12,3	0,7213
2 a	101,14	7,8	0,7344	101,24	130,1 im Dampf v. Amylalkohol b. $P_{,}$	0,7349	45,54	8,7	0,7138
2 b	102,48	7,8	0,7344	102,55	130,1 ebenso	0,7355	52,05	8,7	0,7156
2 c	101,8	13,8	0,7436	101,9	130,6 ebenso	0,7436	48,3	13,8	0,7197
3 a	94,87	11,2	0,7366	94,95	185,0 im Anilindampf bei $P_{,}$	0,7429	39,25	11,2	0,7261
3 b	97,32	11,8	0,7430	97,4	185,1 ebenso	0,7467	39,8	11,8	0,7250
3 c	138,64	0,2	0,7480	138,7	185,0 ebenso	0,7442	66,05	4,2	0,7225
3 d	129,7	18,9	0,7433	129,9	185,0 ebenso	0,7444	44,8	20,0	0,7066
3 e	141,0	3,0	0,7514	141,2	184,8 ebenso	0,7382	45,53	2,5	0,7245
4	89,32	11,9	0,7379	89,4	194,0 im Luftbade	0,7349	35,9	12,5	0,7180
5	109,02	16,8	0,7440	109,1	252,2	0,7441	39,2	15,0	0,7175

Nr.	*A*	*t*⁰	*V'*	*v'*	*a*	*c*	*v'—c*	*W'*	*α*	*k*
	Grm.	CC.	CC.	CC.	Grm.	CC.	CC.	CC.	Grm.	CC.
1a	0,1206	92,856	70,331	47,498	0,0617	0,518	46,980	46,153	0,0005	0,673
1b	0,1509	90,036	67,916	41,725	0,0699	0,587	41,138	58,607	0,0007	0,842
1c	0,1028	94,561	73,095	51,858	0,0564	0,473	51,385	39,952	0,0005	0,573
2a	0,1493	95,919	66,473	41,452	0,0651	1,127	40,325	61,614	0,0005	0,661
2b	0,1069	96,278	67,405	47,497	0,0527	0,912	46,585	43,029	0,0005	0,596
2c	0,1385	94,836	67,624	43,540	0,0636	1,121	42,419	56,338	0,0006	0,772
3a	0,1185	88,330	55,551	36,023	0,0483	1,923	34,100	55,565	0,0005	0,661
3b	0,1301	91,205	57,269	36,395	0,0519	2,066	34,229	61,391	0,0006	0,726
3c	0,1081	136,350	81,307	61,840	0,0468	1,861	59,979	48,485	0,0005	0,575
3d	0,2788	118,640	76,136	38,811	0,0839	3,096[1]	35,715	134,272	0,0012	1,555
3e	0,3012	137,891	82,140	43,008	0,0866	3,265[1]	39,743	147,099	0,0013	1,680
4	0,1146	83,104	50,752	32,432	0,0447	2,111	30,321	55,998	0,0005	0,639
5	0,1119	100,544	55,989	35,082	0,0390	2,097	32,985	70,120	0,0005	0,624

Aus diesen Resultaten folgen die unter *s* zusammengestellten spec. Gewichte, Luft = 1, der aus Salpetersäure (allein) bei den beigesetzten Temperaturen erzeugten Gasgemenge; zugleich sind in derselben Tabelle unter *S* die durch Division von *s* mit 0,0693 erhaltenen spec. Gewichte H = 1 aufgenommen.

---

[1]) Bei Versuch 3d und e geschah die Berechnung von c anders als bei den übrigen: 1) indem hier das Verhältniſs von 800 CC. Luft : 1 Grm. angewandter NHO_3 lange nicht erreicht wird und daher das hier vorliegende zur Aufsuchung der Menge des freibleibenden Sauerstoffgases benutzt werden muſste, und 2) indem *α* nach dem oben besprochenen genauerem Verfahren aufgesucht wurde, nämlich zuerst *α* dann *α'* u. s. w., wo nach dreimaliger Wiederholung, *α* IV, keine erhebliche Verschiedenheit der für *α* gefundenen Werthe mehr stattfindet; da die Quantität der angewandten NHO_3 hier so groſs war, so würde der durch Vernachlässigung dieser Correction entstehende Fehler schon recht erheblich sein.

Nr.	T	s	S	Nr.	T	s	S
1 a	99,0°	2,041	29,46	3 a	185,0°	1,661	23,97
1 b	99,0	2,010	29,00	3 b	185,1	1,650	23,81
1 c	99,3	2,009	28,98	3 c	185,0	1,655	23,89
2 a	130,1	1,887	27,32	3 d	185,0	1,617	23,33
2 b	130,1	1,939	27,98	3 e	184,8	1,594	23,00
2 c	130,6	1,918	27,68	4	194,0	1,593	22,99
				5	252,2	1,239	17,88

Von diesen Werthen sind die von 3 c bis 5 nicht mit zur Ableitung einer Interpolationsformel benutzt; die Versuche 3 c und d sind angestellt, um einen Schlufs auf die Richtigkeit der Ableitung von c (freibleibender Sauerstoff) zu gewinnen, und daher extreme Verhältnisse von Salpetersäure und Luft dabei angewandt; Versuche 4 und 5 sind als zu vereinzelt weggelassen. Zur Berechnung der folgenden Formel wurden die Mittelwerthe aus 1 a, b und c; 2 a, b und c und aus 3 a und b benutzt:

$$3)\quad s = 2{,}14494 + 0{,}0003402 \,.\, t - 0{,}000016154 \,.\, t^2.$$

Danach sind zunächst zur Vergleichung mit den gefundenen die folgenden Zahlen berechnet:

	99,0°	130,1°	185,0°
s gefunden	2,026 (Mittel)	1,913 (Mittel)	1,661
s berechnet	2,020	1,916	1,655.

Die Resultate dieser Versuche nach der neuen Methode stimmen recht gut mit denen der ersten Reihe, wie sie nach den Interpolationsformeln 1) und 2) der vorhergehenden Mittheilung abgeleitet wurden, überein; es sind z. B. die specifischen Gewichte für die beigesetzten Temperaturen:

		130°	150°	160°	180°
s	nach Formel 1)	1,904	1,829	1,781	1,669
	nach Formel 3)	1,916	1,832	1,786	1,683

Indessen wird über 160° die Differenz gröfser und da hier auch die Zahl der Bestimmungen in der *ersten* Versuchsreihe gröfser ist, so habe ich deren Resultate in der folgenden Tabelle von 170° an eingesetzt, so dafs die specifischen

Gewichte dieser Tabelle bis 160° nach Formel 3), von 170 bis 180° nach Formel 1) und von 190° aufwärts nach Formel 2) abgeleitet sind. Durch diese Zusammenstellung glaube ich am meisten den direct gefundenen Resultaten zu entsprechen und betrachte dieselbe als den *endlichen Ausdruck* für die von mir ausgeführten Bestimmungen.

Die Tabelle enthält unter *s* die specfiischen Gewichte Luft = 1, unter *S* die daraus berechneten H = 1; dieselben sind auch für die Temperaturen 100 bis 86° (den *angegebenen* Siedepunkt der Salpetersäure) nach Formel 1) abgeleitet, worüber in der vierten Mittheilung die Rede sein wird.

T	*s*	Differenz	*T*	*S*	Differenz
86,0°	2,055		86°	29,65	
90	2,045		90	29,50	
		0,028			0,39
100	2,017		100	29,11	
		0,030			0,44
110	1,987		110	28,67	
		0,034			0,49
120	1,953		120	28,18	
		0,037			0,53
130	1,916		130	27,65	
		0,040			0,58
140	1,876		140	27,07	
		0,044			0,63
150	1,832		150	26,44	
		0,046			0,67
160	1,786		160	25,77	
		0,058			0,84
170	1,728		170	24,93	
		0,059			0,85
180	1,669		180	24,08	
		0,075			1,08
190	1,594		190	23,00	
		0,077			1,11
200	1,517		200	21,89	
		0,056			0,81
210	1,461		210	21,08	
		0,044			0,63
220	1,417		220	20,45	
		0,038			0,55
230	1,379		230	19,90	
		0,041			0,60
240	1,338		240	19,30	
		0,052			0,74
250	1,286		250	18,56	
256	1,247		256	17,99	

Nach dieser Tabelle ist auch die Curve Fig. 5, Tafel III, gezeichnet; die Coordinaten geben die specifischen Gewichte S, H = 1, die Abscissen die entsprechenden Temperaturen an.

III. Freibleibender Sauerstoff.

In den beiden vorigen Abschnitten ist schon angegeben, dafs der beim Erhitzen der Salpetersäure entstandene Sauerstoff beim Erkalten (und über Wasser) nur zum Theil oder gar nicht zur Wiederbildung von Salpetersäure absorbirt werde. Es war daher nöthig, die dadurch für jene Bestimmungen erforderliche namhafte Correction durch besondere Versuche zu ermitteln.

Vorläufige Versuche stellten fest, dafs, wenn sehr concentrirte Salpetersäure im geschlossenen Rohr erhitzt wird, nach dem Erkalten auch bei sehr langem Aufbewahren stets ein Theil, unter Umständen scheinbar die ganze Menge des entstandenen Sauerstoffgases frei bleibt. Die Menge dieses freibleibenden Sauerstoffs verringert sich sofort, wenn der Salpetersäure mehr Wasser beigemengt war, bis derselbe gar nicht mehr nachweifsbar ist, während doch die Farbe der Flüssigkeit das Vorhandensein von Untersalpetersäure und also auch von freiem Sauerstoff beweist. Bei noch stärkerer Verdünnung der Säure verschwindet beim Erkalten auch die Farbe; aber selbst bei einer Verdünnung von 0,2 pC. NHO_3 auf 99,8 pC. Wasser kann in der erkalteten Flüssigkeit noch salpetrige Säure nachgewiesen werden, wenn sie nach dem Verdünnen zu Jodkalium-Stärkelösung gesetzt wird, die *vorher* aber mit etwas sehr verdünnter Salpetersäure vermischt werden mufs.

Bei dem Versuch, die Menge dieses freibleibenden Sauerstoffgases zu ermitteln, kann dasselbe naturgemäfs zunächst immer nur über Wasser aufgefangen werden. Dabei liegen zwei Fehlerquellen vor; es könnte 1) eine Absorption des

Sauerstoffs durch die Untersalpetersäure oder salpetrige Säure nach und bei der Vermischung der rückständigen Flüssigkeit mit Wasser eintreten, oder 2) ein Verlust an Sauerstoff eintreten durch Bildung von Stickoxydgas beim Zusammentreffen der Untersalpetersäure mit Wasser. Diese Fehler ganz auszuschliefsen scheint nicht möglich zu sein, und ich glaube, dafs die relativ geringe Genauigkeit der Versuche vorzüglich durch sie veranlafst wird; zu ihrer möglichsten Vermeidung wird aber immer so zu verfahren sein, dafs die im erhitzt gewesenen Rohre rückständige Flüssigkeit möglichst rasch mit viel kaltem Wasser zusammentrifft, da offenbar und wie die Versuche selbst zeigten, die Absorption von Sauerstoff leichter bei geringer Verdünnung der Untersalpetersäure haltenden Salpetersäure eintritt, als bei sehr starker Verdünnung, und ferner, da bekanntlich die Bildung von Stickoxyd aus Untersalpetersäure durch Erwärmung bei Zutritt von Wasser befördert wird. Besondere Versuche zeigten denn auch, dafs bei Einführung von reichlich Untersalpetersäure enthaltender Salpetersäure in einen wie zur Gasmessung mit kaltem Wasser gefüllten Cylinder höchstens unmefsbar kleine Mengen Gas gebildet wurden, und ferner, dafs, wenn über dieser so entstandenen sehr verdünnten Lösung von Salpetersäure und salpetriger Säure Sauerstoff (mit Luft, da bei den Versuchen selbst stets viel Luft zugegen war) aufgefangen wurde, dessen Volum bei constantem Druck und Temperatur selbst nach 1 bis 2 Tagen keine Abnahme erkennen liefs.

Bei den Versuchen zur Bestimmung des unabsorbirten Sauerstoffs hat noch ein anderer Umstand grofsen Einflufs. Denkt man sich das Sauerstoffgas *ohne* Beimengung eines indifferenten Gases mit Untersalpetersäure, Salpetersäure und Wasser in Berührung, so ist schon von vornherein anzunehmen, dafs die Absorption des Sauerstoffs, sowohl im noch geschlossenen Rohre als auch beim Oeffnen unter Wasser

stärker und rascher erfolgen wird, als bei Gegenwart eines indifferenten Gases. Die Versuche haben diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Für Bestimmung der mehrerwähnten Correction war es überflüssig, die Versuche bei Ausschlufs eines indifferenten Gases anzustellen *), da bei den Bestimmungen des specifischen Gewichtes der Dampfgemenge aus Salpetersäure doch stets Luft zugegen war.

Die Methode der Versuche ergiebt sich aus dem Vorhergehenden fast von selbst. Als Versuchsgefäfse dienten dieselben sorgfältig geprüften Glasröhren, wie für Bestimmung der specifischen Gewichte; in diese wurde die in Glaskugeln eingeschmolzene und gewogene Salpetersäure eingebracht und das Rohr wie in der zweiten Notiz beschrieben hergerichtet, mit trockener Luft von bekannter Temperatur und Druck gefüllt und zugeschmolzen. Nach dem Zerschellen der Glaskugel wurde das Rohr erhitzt und zwar meist im Luftbade (etwa eine Stunde lang bei constanter Temperatur), wegen der möglichen Gefahr einer Explosion, oft aber auch in dem beschriebenen Dampfbade etwa eine halbe Stunde lang). Das erkaltete Rohr wurde zur sicheren Beendigung der etwaigen Wiederbildung von Salpetersäure zwei Stunden in der Kälte aufbewahrt und erst dann die Gase aufgesammelt. Letzteres mufste sehr vorsichtig geschehen, da der Druck in den Röhren stets ein ziemlich hoher ist. In ein etwa 0,6 M. langes genau getheiltes Mefsrohr, welches mit lufthaltigem Wasser von etwa der Temperatur der nachherigen Beobachtung gefüllt in ebensolches Wasser eingesetzt war, wurde ein nicht vulkanisirtes Caoutchoucrohr bis über die Mitte hinauf eingeführt; das untere Ende des Caoutchoucs war fest auf ein kurzes gebogenes weites Glasrohr aufgesetzt, dessen zweiter nach oben gerichteter Schenkel ein kurzes nicht vulkanisirtes Caoutchoucrohr trug,

*) Solche Versuche würden aufserdem überaus schwierig auszuführen sein.

in welches die Spitze des Versuchsrohres *unter der Sperrflüssigkeit fest* eingeschoben wurde, so dafs das capillare Ende des Rohres bis in die gebogene Glasröhre hineinreichte.

Aus der nun vorsichtig abgebrochenen Spitze des Rohres strömt dann sehr heftig ein Theil der Gase aus, während zugleich fast alle Flüssigkeit mit ausgetrieben sofort reichlich kaltes Wasser vorfindet. Sofort wurde dann durch gelindes Erwärmen des Versuchsrohres noch etwas mehr Gas ausgetrieben, worauf durch rasches Abkühlen des Versuchsrohres die Sperrflüssigkeit in dieses zurücktrat und durch Bewegen unterstützt die rothen Dämpfe rasch absorbirt wurden. Mefsrohr und Versuchsrohr wurden nun in derselben Sperrflüssigkeit im Gaszimmer aufgestellt, nach zwei Stunden abgelesen und die Ablesung 1 bis 2 mal nach je etwa 6 bis 12 Stunden wiederholt. Wie schon angedeutet differirten diese Ablesungen nur um kleine Beobachtungsfehler (bei gleichem Druck und Temperatur); daher habe ich stets das Resultat der zweiten Ablesung benutzt.

Das Volum der Gase addirt sich aus dem im Mefsrohr beobachteten, welches nach dessen Calibrationstabelle aus der Ablesung sofort gegeben ist, und dem in dem Versuchsrohr rückständigen, welches genau in derselben Weise festgestellt wurde, wie sie für ähnlichen Zweck oben in der zweiten Mittheilung beschrieben ist. Das gesuchte Volum des unabsorbirt gebliebenen Sauerstoffgases endlich ergiebt sich aus der Differenz des so bestimmten Gasvolumens und dem in das Versuchsrohr ursprünglich eingefüllten Luftvolumen.

Ein zweites zu diesen Messungen brauchbares Verfahren, die eudiometrische Bestimmung des Sauerstoffs in einer Probe der aufgefangenen Gasgemenge, habe ich wegen seiner geringeren Einfachheit nicht benutzt. Eine Analyse der Gasgemenge erschien nach der Erfahrung über das Constantbleiben des Volums derselben über Wasser überflüssig.

Die Resultate der Versuche theile ich im Folgenden in drei Abtheilungen mit, je nach der relativen Menge der beigemengten Luft.

Die zu den Versuchen benutzte Salpetersäure war dieselbe, wie sie in der Mittheilung I. und II. genannt ist und enthielt also 99,55 pC. NHO_3 und 0,45 pC. Wasser.

1) *Versuche mit relativ geringer Menge Luft.* (1 Grm. NHO_3 : 6 bis 15 CC. Luft).

Die in grofser Zahl angestellten Versuche gaben für gleiche Temperaturen oft sehr verschiedene Werthe, und erst als das oben beschriebene Verfahren des Auffangens der Gase genau gleichbleibend eingehalten wurde, erhielt ich übereinstimmendere Resultate, z. B. für die Zersetzungstemperatur 130,1° 12,2 CC., für 130,5° 13,2 CC. Sauerstoff auf je 1 Grm. Salpetersäure; eine gröfsere Genauigkeit habe ich nicht erreichen können und beschränke mich daher im Folgenden, die Versuche anzugeben, bei denen keinerlei zufällige Fehler beobachtet wurden; besonders häufig gingen die Versuche verloren dadurch, dafs trotz der genannten Vorsicht beim Oeffnen der Röhren kleine Mengen Gas herausgeschleudert wurden.

In der folgenden Tabelle bedeutet *T* die Temperatur der Zersetzung, *J* das Volum der angewandten atmosphärischen Luft bei t^0 und *P*-Druck, *V* und *v* die Volume des Gasgemenges im Mefsrohr und Versuchsrohr bei $t_,^0$ und den Drucken $P_,$ und $P_{,,}$; ferner ist in der zweiten Tabelle *A* die angewandte Menge Salpetersäure, J^0 das Volum der angewandten Luft und $V_, + v_,$ die Summe der Volume des Gasgemenges bei 0° und 0,76 M. Druck, und $(V_, + v_,) - J_0$ das Volum des freigebliebenen Sauerstoffs, endlich ist unter *W* das Volum des freibleibenden Sauerstoffs berechnet für je 1 Grm. Salpetersäure mit der beigesetzten Zersetzungstemperatur *T* und Verhältnifs der angewandten atmosphärischen Luft verzeichnet :

Nr.	T	J	t	P	V	$t_{,}$	$P_{,}$	v	$P_{,,}$
		CC.		M.	CC.		M.	CC.	M.
1	130,5°	38,5	19,0°	0,7320	99,8	1,2°	0,7226	20,1	0,7276
2	139,0	39,4	19,0	0,7320	116,6	0,8	0,7278	19,9	0,7302
3	154,3	42,9	19,0	0,7320	93,9	1,5	0,7139	8,2	0,7141
4	162,5	41,3	19,0	0,7320	93,0	1,5	0,7157	8,5	0,7154
5	199,0	40,8	19,0	0,7320	87,2	1,2	0,7159	10,6	0,7176
6	290	38,2	19,0	0,7320	75,8	1,5	0,7262	5,0	0,7240

Nr.	A	J_0	$V_{,} + v_{,}$	$(V_{,} + v_{,}) - J_0$	T	1 Grm. NHO_3 : Luft	W
		CC.	CC.	CC.		CC.	CC.
1	5,9819	34,67	113,63	78,96	130,5°	5,80	13,20
2	5,8500	35,48	130,40	94,92	139,0	6,06	16,22
3	2,7806	38,63	95,38	56,75	154,3	13,89	20,41
4	2,6308	37,19	95,06	57,87	162,5	14,14	22,00
5	2,3025	36,74	90,74	54,00	199	15,96	23,45
6	2,0520	29,90	76,77	47,87	290	14,57	23,33

Die in der letzten Columne unter W zusammengestellten Volume des für je 1 Grm. Salpetersäure freibleibenden Sauerstoffs zeigen ein Ansteigen bis etwa 170°, während dieselben bei höheren Zersetzungstemperaturen keine sicher nachweisbare Aenderung mehr erleiden. Um zwischenliegende Werthe aufzusuchen habe ich die Versuche 1 bis 4 zur Berechnung einer Formel benutzt, wobei die Mittel aus 1,2; 2,3 und 3,4 genommen wurden. Nach dieser Formel:

$$W = -73{,}697 + 0{,}9806 \,.\, T - 0{,}002408 \,.\, T^2$$

sind folgende Werthe für W berechnet:

T	W Berechnet	W gefunden
130,5°	13,26	13,20
139,0	16,08	16,22
154,3	20,27	20,41
162,5	22,06	22,00.

Die Differenz der für 162,5 bis 199° gefundenen Werthe von W 22,06 — 23,39 = 1,34 ergiebt für 1° C. eine mittlere Zunahme von W = 0,037 CC., mit deren Hülfe W für die zwischen 162,5 bis 190° liegenden Zersetzungstemperaturen berechnet wurde. Das Mittel der für 199 und 290° gefundenen Zahlen ist W = 23,39 CC., welche Gröfse ich für die Zersetzungstemperaturen über 199° angewandt habe.

2) *Versuche mit relativ sehr grofsem Volum Luft.*

Ich lasse hier sogleich die Resultate der in genannter Weise angestellten Versuche folgen; dabei ist die Bezeichnung dieselbe wie in den bei den Tabellen der Versuchsreihe 1); hier sind die Barometerstände sämmtlich auch bezüglich der Ausdehnung des Quecksilbers auf 0° reducirt.

Nr.	T	J	t	P	V	$t_{\prime}$	$P_{\prime}$	v	$P_{\prime\prime}$
		CC.		M.	CC.		M.	CC.	M.
1	99,3°	118,8	11,3°	0,7390	41,4	11,0°	0,7056	82,1	0,7245
2	99,3	96,8	13,9	0,7402	26,1	12,3	0,7013	73,0	0,7264
3	130,6	100,7	14,5	0,7418	38,25	13,8	0,7068	67,3	0,7258
4	135	115,9	13,8	0,7473	42,4	14,9	0,7073	81,0	0,7302
5	160	124,2	11,8	0,7425	44,6	11,3	0,7047	87,7	0,7245
6	172	93,3	12,0	0,7489	26,6	11,8	0,7042	71,75	0,7285
7	187	118,3	12,8	0,7478	40,1	13,7	0,7113	86,5	0,7328
8	190	90,5	11,2	0,7417	26,0	11,4	0,7052	69,4	0,7288
9	260—2	114,1	14,2	0,7463	34,8	15,5	0,7039	87,9	0,7268
10	260—2	109,8	15,2	0,7443	45,2	15,5	0,7136	75,0	0,7255

Nr.	A	J_0	$V_{,}+v_{,}$	$(V_{,}+v_{,})-J_0$	T	1 Grm. NHO_3 : Luft	W
	Grm.	CC.	CC.	CC.		CC.	CC.
1	0,1218	110,93	112,18	1,25	99,3°	911	10,29
2	0,0857	89,25	89,81	0,56	99,3	1041	6,58
3	0,1148	93,33	95,04	1,71	130,6	813	14,89
4	0,1288	108,48	111,22	2,73	135	842	21,23
5	0,1280	116,32	120,00	3,68	160	909	28,76
6	0,0718	87,84	89,56	2,07	172	1218	28,90
7	0,0904	111,19	115,16	3,97	187	1230	43,90
8	0,0460	84,84	87,04	2,20	190	1844	48,85
9	0,0636	106,51	110,05	3,54	260—2	1674	55,66
10	0,1167	101,86	107,91	6,05	260—2	876	51,83

Die Uebereinstimmung der Resultate bei gleicher oder nahe liegender Temperatur ist auch hier gering, bei der nothwendig kleinen Gröfse der Differenz $(V_{,} + v_{,}) - J_0$ ist sie aber kaum besser zu erwarten. Die Menge des freibleibenden Sauerstoffs W steigt bis zu einer wahrscheinlich etwas über 200° liegenden Zersetzungstemperatur, von wo an sie sich wenig oder gar nicht mehr zu ändern scheint; ganz ähnlich wie bei den Versuchen 1) mit wenig Luft. Dieses Resultat kann wohl gar nicht anders gedeutet werden, als dafs eine Wiedervereinigung der aus der Zersetzung der Salpetersäure hervorgegangenen O, NO_2 und OH_2 zu NHO_3, so lange sie sich noch in dem geschlossenen erkalteten Versuchsrohr befinden, *erst bei einem bestimmten Grade der stattgehabten Zersetzung* eintritt. Nimmt man beispielsweise an, das mittlere Resultat der Versuche 9 und 10, also bei 261° Zersetzungstemperatur $W = 53,7$ CC., sei fehlerfrei, so würde eine bei noch stärkerer Zersetzung entstandene gröfsere Menge

von Sauerstoffgas beim Erkalten zur Bildung von Salpetersäure benutzt und nur jene 53,7 CC. frei geblieben sein. Bei der Versuchsreihe 1) ist die Menge des nach der Zersetzung über 200° freibleibenden Sauerstoffs ungleich kleiner gefunden, $W = 23,4$ CC.; diese Differenz erklärt sich aus dem sehr verschiedenen Verhältnifs der zugleich vorhandenen Luft (d. h. des Stickstoffs), indem die Wiederbildung von Salpetersäure dadurch beträchtlich beeinflufst werden mufs, und zwar sowohl in dem noch geschlossenen Rohr, als beim Zusammentreffen des Inhaltes mit Wasser. Der durch die Resultate angedeutete chemische Vorgang ist sehr einfach: durch Zersetzung der Salpetersäure beim Erhitzen entsteht jedenfalls Wasser in mit der Zersetzung steigender Menge, bis endlich nur OH_2, O und wie ich annahm NO_2 vorhanden sind; ferner ist bekanntlich die Bildung von Salpetersäure aus NO_2 und O nur durch die Gegenwart von Wasser möglich und dessen Menge auf die Stärke dieser Bildung vom gröfsten Einflufs. Wenn daher die durch vollständige Zersetzung reiner NHO_3 entstandenen Producte im geschlossenen Rohr erkalten, so werden dieselben so lange wieder zu Salpetersäure zusammentreten, bis die Menge des noch übrigen, jetzt der *wiedergebildeten Salpetersäure beigemengten* Wassers unter den *gegebenen Umständen* nicht mehr genügt, eine fernere Wiederbildung von Salpetersäure zu veranlassen und das noch übrige Sauerstoffgas also frei bleiben. Da 1 Grm. NHO_3 bei vollständiger Zersetzung (bei 260° etwa, siehe Abtheilung IV) 88,5 CC. Sauerstoff giebt, so würden beim Erkalten mindestens $88,5 - 53,7 = 34,8$ CC. wieder absorbirt.

Die Zahl $W = 53,7$ würde endlich die Grenze der Zersetzung und Wiederbildung der NHO_3 angeben, während die bei Zersetzungstemperaturen unter 200° etwa beobachteten kleineren Werthe von W direct die stattgefundene Zersetzung der Salpetersäure bezeichneten. Es ist daher sehr zu bedauern, dafs eine exacte Bestimmung von W nicht möglich scheint.

Die Resultate der Versuche unter 200° habe ich zur Berechnung einer Formel benutzt, indem die Mittel der Versuche 1, 2, 3 und 4; 4, 5 und 6; 6, 7 und 8 als definitive Bedingungsgleichung genommen wurden. Diese Formel:

$$W = 23{,}40 - 0{,}3976 \, . \, T + 0{,}0026733 \, . \, T^2$$

ergiebt für die Temperatur T folgende Werthe:

T	W Berechnet	W Gefunden
99,3°	10,27	10,29 und 6,58 (Mittel = 8,43)
130,6	17,07	14,89
135,0	18,44	21,23
160	28,21	28,76
172	34,09	28,90
178	42,53	43,90
190	44,36	47,85

3) *Versuche mit relativ mittlerem Verhältniſs von Luft.*

Dieselben hatten vorwiegend den Zweck, die Abhängigkeit der Menge des freibleibenden Sauerstoffs von der Gröſse des vorhandenen Volums Luft (Stickstoff) soweit möglich festzustellen. In den folgenden beiden Tabellen, in denen die Resultate zusammengestellt sind, haben die Bezeichnungen dieselbe Bedeutung, wie bei der Versuchsreihe 2).

Nr.	T	J	t	P	V	$t_{,}$	$P_{,}$	v	$P_{,,}$
		CC.		M.	CC.		M.	CC.	M.
1	130,9°	79,9	16,8°	0,7512	41,5	16,0°	0,7112	46,1	0,7331
2	130,9	86,4	16,8	0,7512	31,7	16,0	0,7133	62,3	0,7326
3	150,0	43,8	18,0	0,7530	56,25	17,2	0,7171	4,9	0,7195
4	170	46,5	20,0	0,7444	52,6	20,0	0,7180	10,5	9,7128
5	170	88,5	20,0	0,7444	71,2	20,0	0,7100	35,5	0,7228
6	170	90,0	20,0	0,7444	61,5	20,0	0,7124	42,0	0,7202
7	180	90,5	18,9	0,7516	84,5	17,9	0,7153	38,9	0,7256
8	180	92,7	18,9	0,7516	79,5	17,9	0,7182	33,5	0,7236
9	180	96,4	18,9	0,7516	72,5	17,9	0,7127	42,5	0,7249
10	190	125,8	18,9	0,7516	79,5	17,9	0,7146	64,4	0,7279
11	211	83,9	17,8	0,7524	64,8	16,5	0,7174	39,4	0,7316
12	211	85,3	17,8	0,7524	47,9	16,5	0,7175	50,2	0,7305

Nr.	A	J_0	$V_1 + v_1$	$(V_1 + v_1) - J_0$	T	1 Grm. NHO_3 : Luft	W
	Grm.	CC.	CC.	CC.		CC.	CC.
1	0,2726	74,40	78,70	4,29	130,9°	272,9	15,76
2	0,2356	80,45	84,84	4,39	130,9	341,4	18,62
3	0,5912	40,84	54,30	13,46	150,0	69,1	22,76
4	0,5028	42,44	55,48	13,04	170	84,4	25,94
5	0,4868	80,77	93,44	12,67	170	165,9	26,02
6	0,2754	82,14	90,80	8,66	170	226,2	31,45
7	1,0520	83,71	109,50	25,79	180	79,6	24,51
8	0,5120	85,74	100,44	14,70	180	167,5	28,71
9	0,3810	89,16	101,85	12,69	180	234,0	33,30
10	0,2855	116,36	128,04	11,68	190	407,6	40,91
11	0,5155	77,98	93,45	15,47	211	151,3	30,01
12	0,2504	79,28	88,15	8,87	211	316,6	35,42

Um diese Resultate mit den früheren vergleichen und den Einflufs der relativen Menge der angewandten Luft auf die Menge des freibleibenden Sauerstoffs beurtheilen zu können, habe ich in folgender Tabelle sämmtliche Resultate zusammengestellt, indem die Ueberschrift die Durchschnittszahlen der angewandten Luft für die entsprechenden Werthe von *W* angiebt; die letzte Columne giebt die Differenzen der zweiten (bei sehr wenig Luft) und siebenten (bei sehr viel Luft).

1 Grm. NHO_3 liefert freibleibendes Sauerstoffgas :

° C.	*bei Anwesenheit von Luft.*						Differenz
	15 CC.	75 CC.	150 CC.	250 CC.	350 CC.	1200 CC.	
130	13,08			15,47	18,33	16,89	3,81
140	16,38					20,13	3,75
150	19,21	22,76				23,90	4,69
160	21,55					28,22	6,67
170	22,33	25,94 (23,93)	26,02 (25,54)	31,47 (27,68)	(29,82)	33,06	10,73
180	22,70	24,51 (25,05)	28,71 (27,41)	33,30 (30,85)	(33,69)	38,45	15,75
190	23,06				40,91	44,36	21,30
200	23,39					50,80	27,41
211	23,39		30,01		35,42	53,74	30,35

Eine Vergleichung dieser Zahlen zeigt deutlich, dafs eine allmälige Zunahme von *W*, der Menge des freibleibenden Sauerstoffs, stattfindet mit der Vergröfserung der relativen Menge Luft, die bei der Zersetzung zugegen war. Eine sichere Feststellung des Verhältnisses dieser Zunahme scheint aus angeführten Gründen nicht möglich. Aus dem chemischen Verhalten der Zersetzungsproducte der Salpetersäure läfst sich wohl mit Sicherheit vorhersagen, dafs diese Zunahme des freibleibenden Sauerstoffs bei weiterer Steigerung der Menge der bei der Zersetzung gegenwärtigen Luft über eine gewisse Grenze hinaus aufhören wird *), und dasselbe deuten auch die obigen Resultate an. Bei welchem Verhältnifs von Luft zu sich zersetzender Salpetersäure diese Grenze der Vergröfserung von *W*

*) Dabei wird ohne Zweifel der auf dem Gasgemenge lastende Druck noch einen Einflufs ausüben.

liegt, ist ebenfalls durch Versuche wohl nicht zu ermitteln. Endlich läfst sich wohl als sicher annehmen, dafs diese Grenze der Vergröfserung von *W* nicht plötzlich eintritt, sondern bei steigender Luftmenge eine allmälige Abnahme jener Vergröfserung stattfindet bis zu der Grenze.

Für den zunächst liegenden Zweck der Feststellung der Correction *c* für die Bestimmung der spec. Gew. habe ich die Annahme gemacht, dafs 1) die Grenze bis zu welcher eine Vergröfserung der relativen Menge Luft, die bei Zersetzung der Salpetersäure zugegen war, eine Steigerung der Menge des freibleibenden Sauerstoffs bewirke, bei dem Verhältnifs *von 1 Grm.* NHO_3 *auf 500 CC. Luft* liege, von da an also *W* schon so grofs sei wie bei *sehr viel* (1200 CC.) Luft; ferner 2) dafs diese Vergröfserung von *W* bis zu dieser Grenze *gleichmäfsig* stattfinde. Daher habe ich in der letzten Columne der letzten Tabelle die Differenzen der zweiten und siebenten gegeben, welche also als die Vergröfserung von *W* für die Steigerung des Verhältnisses von 1 Grm. NHO_3 : 0 bis 500 CC. Luft angenommen sind. Mit Hülfe dieser Annahme sind für die Temperaturen 170 und 180° die in der Tabelle unter den gefundenen Werthen *W* notirten Zahlen berechnet; ebenso ist für alle Versuche der Bestimmung der spec. Gew. der Dampfgemenge aus Salpetersäure der *ersten Reihe* die Correction *c* für den freibleibenden Sauerstoff auf diesem Wege abgeleitet. Für diese erste Reihe jener Bestimmungen erscheint diese Ableitung von *c* genügend genau, und mindestens eben so genau, wie eine directe Bestimmung des Sauerstoffs sein würde.

Bei den Bestimmungen der spec. Gew. der Dampfgemenge nach der zweiten, *neuen*, Methode ist die Salpetersäure stets mit *sehr viel* Luft eingeschlossen und daher die Correction für den freibleibenden Sauerstoff relativ gröfser als bei der ersten Versuchsreihe und aufserdem durch die Art der Rech-

nung von gröfserem Einflufs auf das Resultat. Daher habe ich für die oben mitgetheilten Werthe von *W* für das Verhältnifs 1 Grm. NHO_3 : 1200 CC. Luft eine weitere Controle gesucht, und glaube in folgender Weise dazu gelangt zu sein. Berechnet man aus den nach der *ersten* Methode gefundenen spec. Gew. der Dampfgemenge aus Salpetersäure unter der Voraussetzung, dafs dieselben nur NHO_3, NO_2, OH_2 und O enthalten, die Mengen des *überhaupt freiwerdenden* Sauerstoffs *), so stellt sich eine auffallende Uebereinstimmung derselben heraus mit den für die Beimengung von *sehr viel* Luft gefundenen Werthen von *W* für die Zersetzungstemperaturen bis etwa 200°, wie die folgende Tabelle zeigt. Es bedeuten hier *T* die Zersetzungstemperatur, *S* das spec. Gewicht der Dampfgemenge $H = 1$, $W_{,}$ die daraus berechneten und *W* die gefundenen Mengen freien Sauerstoffs für 1 Grm. angewandter Salpetersäure.

T	*S*	$W_{,}$	*W*	*T*	*S*	$W_{,}$	*W*
130°	27,48	17,26	16,89	170°	24,93	31,60	33,06
140	26,98	19,88	20,13	180	24,08	37,26	38,45
150	26,38	23,13	23,90	190	23,00	43,69	44,86
160	25,70	26,81	28,22	200	21,89	52,05	50,80

Diese Uebereinstimmung der berechneten und gefundenen Werthe $W_{,}$ und *W* bestätigt die oben gemachte Annahme, dafs der bei Zersetzung der Salpetersäure bei Gegenwart von *sehr viel* Luft freiwerdende Sauerstoff unter den oben gegebenen Umständen nicht wieder absorbirt wird, bis die Zer-

*) Die Art dieser Rechnung ist in dem letzten Abschnitt dieser Mittheilung vollständig angegeben.

setzung der Salpetersäure, von etwa 200° an, einen gewissen Grad überschreitet, wo dann die dabei freiwerdende gröfsere Menge Sauerstoff wieder zur Bildung von Salpetersäure benutzt wird. Da nun die berechneten Werthe *W*, wahrscheinlich genauer sind als die gefundenen, so habe ich die ersteren benutzt um die Correction *c* für den freibleibenden Sauerstoff bei den Versuchen der Bestimmung der spec. Gew. der zweiten Reihe abzuleiten.

Einige Versuche zur wenigstens annähernden Bestimmung des freibleibenden Sauerstoffs habe ich mit verdünnter Salpetersäure angestellt. Alle diese Versuche sind bei Anwesenheit von *wenig Luft* (1 Grm. NHO_3 mit 10 bis 15 CC.) und überhaupt so ausgeführt, wie die erste der obigen Versuchsreihen.

1) *Salpetersäure von 87,86 pC.* (dieselbe, welche zu den am Schlufs der ersten Abtheilung beschriebenen Bestimmungen der spec. Gew. benutzt wurde) ergab folgende Resultate : Bei Zersetzungstemperaturen unter 170° war die Menge des freibleibenden Sauerstoffs sehr gering, aufserdem schwankten die Resultate erheblich, so dafs ich sie hier gar nicht näher angebe, und nur bemerke, dafs das Volum des freibleibenden Sauerstoffs etwa 1/3 bis 1/2 von dem bei Salpetersäure von 99,55 pC. beobachteten betrug. Bei Temperaturen über 200° wurde die Menge des freibleibenden Sauerstoffs gröfser und wie bei den obigen Versuchen bei denselben Temperaturen scheinbar constant gefunden; ich erhielt z. B. :

T	*W*
204°	9,72
208	10,67
257	10,51.

Da auch diese Zahlen etwas unter der Hälfte von den für Salpetersäure von 99,55 pC. gefundenen bleiben, so habe ich die Correction *c* für die spec. Gew. der Zersetzungsgase aus Salpetersäure von 87,86 pC. aus den oben für solche von 99,55 pC. gültigen Werthen von *W* durch Multiplication mit $^2/_5$ abgeleitet. Auf gröfsere Genauigkeit mufste ich verzichten.

2) *Salpetersäure von 50,5 pC.* lieferte bei Zersetzungstemperaturen unter 180° nur unbestimmbare, über 180° sehr geringe Mengen Gas; die gröfste Menge wurde bei einem Versuche bei 270° erhalten, nämlich 3,6 CC. freibleibendes Sauerstoffgas für 1 Grm. NHO_3.

IV. Zersetzung der Salpetersäure in der Wärme.

Die Resultate der im Vorigen mitgetheilten Versuche gestatten die im Eingange der Abhandlung verlangten Schlüsse fast alle nur unter Voraussetzungen, welche, obwohl sehr wahrscheinlich, doch nicht direct erwiesen sind. Zunächst kommt in Betracht, dafs keine Versuche mit ganz *wasserfreier* Salpetersäure angestellt werden konnten. Ich habe zur Beurtheilung des Einflusses dieser Beimengung von etwas Wasser (0,45 pC.) versucht, die Bestimmung der spec. Gew. der durch Erhitzung auch von verdünnterer Salpetersäure hervorgehenden Dampfgemenge auszuführen. Die Resultate dieser am Ende der ersten Abtheilung angeführten Versuche lassen folgenden Schlufs zu : Ein erheblicher Wassergehalt schützt die Salpetersäure, besonders bei den niederen Temperaturen, vor der Zersetzung durch Erhitzen, so dafs das spec. Gew. des entstehenden Dampfgemenges ein erheblich höheres ist, als bei wasserfreier Salpetersäure. Vergleicht man die Resultate der Versuche mit verdünnter und mit concentrirtester

Säure, so erhält man z. B. für die Zersetzungstemperatur 185,2° :

		Differenz
Spec. Gewicht des Dampfgemenges	1,636 bis 1,870	0,234
Wassergehalt der angewandten Salpetersäure	0,45 bis 13,22	12,77

Hiernach würde im mittleren Verhältnifs die Beimischung von 1 pC. Wasser eine Erhöhung des spec. Gew. des bei 185,2° aus der Salpetersäure entstehenden Dampfgemenges um 0,018 und die Menge von 0,45 pC. Wasser eine solche Erhöhung um 0,0082 bewirkt haben. Wenn nun auch eine gleichmäfsige Steigerung des spec. Gew. des Dampfgemenges (oder wohl eben so eine gleichmäfsige Abnahme der Zersetzungsgröfse der Salpetersäure) weder erwiesen noch überhaupt sehr wahrscheinlich ist, so beweist doch die Kleinheit der Gröfse, 0,008, dafs die Beimengung von 0,45 pC. Wasser der bei den Versuchen verwandten Salpetersäure vernachlässigt werden darf, und dafs die gefundenen, für die Menge dieses Wassers corrigirten spec. Gew. als für solche mit *wasserfreier* Salpetersäure gefundene gelten können; denn sogar ein Unterschied um das Doppelte dieser Gröfse, 0,016, würde noch in die Beobachtungsfehler der mitgetheilten Versuche fallen, und würde für die Verwendungen dieser spec. Gew., sowohl für praktische als allgemeine Zwecke, keinen irgend erheblichen Einflufs haben.

Aus den Resultaten der Untersuchung ergiebt sich mit völlig genügender Annäherung der Druck der Gase, der beim Erhitzen von Salpetersäure, z. B. zum Zweck der Elementaranalyse, in geschlossenen Röhren entsteht. Da aber ferner auch für die hier etwa verwandte (nur nicht zu stark) verdünnte Salpetersäure mit hier wohl immer genügender Annäherung derselbe Schlufs gemacht werden kann, so ist der erste Zweck, für den ich die Arbeit unternahm erreicht.

Es entsteht nun aber die wichtige Frage, ob die specifischen Gewichte der durch Erhitzen der Salpetersäure gebildeten Dampfgemenge überhaupt als ein Anhalt zur Beurtheilung des Grades der Zersetzung derselben benutzt werden können. Es ist sofort klar, dafs diefs *nur* dann möglich ist, wenn die Natur der Zersetzungsproducte, welche das Dampfgemenge zusammensetzen, sicher bekannt, also auf einem von vorliegenden Bestimmungen unabhängigen Wege sicher festgestellt ist. Bekannt ist, dafs wenn Salpetersäure durch Erhitzen zersetzt wird, bei jeder auch bis zum Glühen gesteigerten Temperatur immer ein *rothbraunes* Gasgemenge entsteht, aus dem sich beim Abkühlen Wasser (d. h. verdünnte Salpetersäure) und Untersalpetersäure condensiren, während Sauerstoff gasförmig bleibt. Niemals ist hierbei salpetrige Säure oder Stickoxydgas beobachtet, während Stickoxydulgas wegen seiner eigenthümlichen bekannten Entstehungsweisen wohl sicher als nicht vorhanden angenommen werden darf.

Dafs Stickoxydgas bei dem bekannten energischen Vereinigungsbestreben desselben mit Sauerstoff in dem bei höherer Temperatur entstandenen Gasgemenge vorhanden sein sollte, erscheint mindestens höchst unwahrscheinlich; denn anfänglich würde dasselbe neben Sauerstoff und Wasser noch Salpetersäure, mit der es sich sicher umsetzen würde, und nach völliger Zersetzung der letzteren sehr reichlich Sauerstoff vorfinden. Indessen kommt hier in Betracht, dafs die Untersalpetersäure sich mit Wasser auch unter Bildung von Stickoxydgas *zersetzen* kann, und diese bekannte Erscheinung würde also veranlassen, dafs durch Zersetzung der Salpetersäure beim Erhitzen schliefslich allein Stickoxydgas und Wasser vorhanden wären, wenn nicht zugleich Sauerstoffgas entstände, welches bei *mittlerer oder wenig* erhöhter Temperatur die Wiederbildung der Untersalpetersäure oder salpetrigen Säure veranlafst. Hinsichtlich des möglichen Vorkommens von Stickoxydgas

in dem Gasgemenge ist also nur noch zu entscheiden, ob vielleicht bei *höher* Temperatur die Vereinigung desselben mit Sauerstoff durch die Anwesenheit des Wasserdampfes theilweise oder endlich ganz verhindert wird. Sichere Beweise gegen das Vorkommen einer solchen Reaction giebt es bis jetzt nicht und sind jedenfalls sehr schwer zu erhalten; indessen giebt es zwei Thatsachen, die dagegen sprechen: 1) das durch die vorliegenden Versuche erwiesene Constantbleiben des spec. Gewichts des Dampfgemenges aus der Zersetzung der Salpetersäure über 256° etwa, während wenn schon bei diesen Temperaturen eine Bildung von Stickoxydgas stattfände, das spec. Gewicht abnehmen müfste, und 2) der Umstand, dafs das aus Salpetersäure erzeugte Dampfgemenge auch bei Glühhitze noch die rothgelbe Farbe beibehält. Dem Angeführten nach glaube ich annehmen zu dürfen, dafs Stickoxydgas unter den Zersetzungsproducten der Salpetersäure bis etwa 300° gar nicht oder nur in hier unwesentlich kleinen Mengen vorkommt.

Leichter als die eben betrachtete Frage ist die über das Vorkommen der salpetrigen Säure zu entscheiden. Zunächst ist schon die salpetrige Säure für sich weniger beständig als die Untersalpetersäure, indem sie nach Fritzsche *) schon bei der Destillation zum Theil in letztere und Stickoxydgas zerfällt; aber auch wenn man hiervon absieht, da bei dem Versuche von Fritzsche die Gegenwart von Spuren Wasser nicht sicher ausgeschlossen ist, so ist die bekannte leichte Zersetzung der salpetrigen Säure mit Wasser in der Wärme zu Salpetersäure und Stickoxydgas hier wohl ganz entscheidend, und ich glaube annehmen zu dürfen, dafs wenn sich beim Erhitzen der Salpetersäure überhaupt salpetrige Säure bildete, dieselbe doch sofort anfänglich durch die noch vor-

*) Journ. für pract. Chemie [illegible], 14.

handene Salpetersäure, später durch das Wasser und weiter den Sauerstoff in Untersalpetersäure übergeführt werden würde, und dafs also in dem Dampfgemenge gar keine salpetrige Säure vorhanden sei.

Sichere thatsächliche Beweise gegen die Abwesenheit von salpetriger Säure oder Stickoxydgas in dem Dampfgemenge sind sehr schwer zu erhalten. Die vorliegende Untersuchung ergiebt indessen *bedingungsweise* zwei solcher Beweise: der eine ist der oben schon besprochene Umstand, dafs das spec. Gewicht des durch Zersetzung der Salpetersäure erhaltenen Dampfgemenges von etwa 256 bis über 300° constant und zwar annähernd zu 1,247 (Luft = 1) oder 18 (H = 1) gefunden wurde. Wenn aber Salpetersäure sich allein und vollständig in Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff zerlegt, so mufs das spec. Gewicht dieses entstandenen Gasgemenges $^4/_7$mal das des Salpetersäuredampfes (2,183 Luft = 1 oder 31,5 H = 1) sein:

$$(NHO_3)_2 = (NO_2)_2 + OH_2 + O \text{ d. h. } 4 : 7 \text{ Vol.}$$

Das berechnete spec. Gewicht des Dampfgemenges wäre demnach 1,247 oder 18.

Dieser Betrachtung ist sofort einzuwerfen, dafs die Methoden zur Bestimmung der spec. Gewichte nicht genau genug sind, um eine sehr allmälige Veränderung der letzteren anzugeben, und also auch über 300° noch erhebliche Mengen unzersetzten Salpetersäuredampfes vorhanden sein könnten. Um hierüber noch weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, habe ich folgende Versuche angestellt:

In Röhren derselben Art, wie sie als Versuchsröhren bei den beschriebenen Bestimmungen der spec. Gewichte benutzt wurden, die aber so hergerichtet waren, dafs sie der Länge nach möglichst farblos durchsichtig waren, wurden passend kleine Mengen sehr verdünnter, absolut reiner und von Untersalpetersäure freier Salpetersäure eingefüllt, und unter Aus-

treibung eines Theils der Luft zugeschmolzen. Diese Röhren wurden in dem oben beschriebenen eisernen Luftbade erhitzt, jedoch so, dafs die das Eisenrohr abschliefsenden Korke sämmtlich Durchbohrungen von der Weite des Versuchsrohres besafsen, welche durch farblose Glasplättchen passend geschlossen und darauf durch Erhitzen so weit verkohlt waren, dafs sie nicht mehr zur Entstehung gefärbter Zersetzungsproducte Veranlassung geben konnten. Bei dem möglichst allmäligen Erhitzen des dem hellen Tageslichte zugekehrten Apparates wurde nun die Temperatur aufgesucht, bei welcher das Versuchsrohr *anfing* gelbrothe Farbe zu zeigen, und die, bei welcher sich eine Steigerung der Intensität derselben nicht mehr wahrnehmen liefs; die Temperaturangaben können indessen aus begreiflichen Gründen nur ungefähre sein. Folgende sind die Resultate dieser Beobachtungen :

Gehalt der Säure an NHO_3	Temperatur	Färbung
34,0 pC.	145°	sehr schwach
	155	sehr deutlich
22,0 pC.	165°	schwach
	180	stark
17,0 pC.	190°	schwach
5,0 pC.	225°	schwach
	252	stark
1,0 pC.	250°	sehr schwach
	257	deutlich
0,5 pC.	265°	schwach
	280 bis 300°	ebenso
0,15 pC.	selbst bei 300° und darüber nur undeutlich.	

Wie nach dem Obigen zu erwarten, steigt die für den Beginn der Zersetzung, d. h. den Eintritt der Färbung, erforderliche Temperatur mit der anwesenden Wassermenge; diese Temperatur steigt bis zu einer Verdünnung der Säure mit 99 pC. Wasser auf 250° etwa. Ueber diese Verdünnung hinaus, bei 99,5 und besonders 99,85 pC. Wasser, ist die Färbung überhaupt wegen der relativ zu kleinen Menge Substanz

so schwach, dafs die Bestimmung der Temperatur ihres Eintrittes kaum gelingen kann. Ich habe daher die Prüfung noch in der Weise abgeändert, dafs Salpetersäure von 0,5 pC. und 0,15 pC. in der gleichen Weise aber nur bis höchstens 260° und dabei einige Zeit erhitzt, und sobald das Rohr völlig erkaltet war, sein farbloser Inhalt in obengenannter Weise durch Jodkaliumstärkelösung, die vorher mit etwas sehr verdünnter Salpetersäure versetzt war, auf salpetrige Säure geprüft wurde. Selbst bei der Salpetersäure von 0,15 pC. Gehalt gelang es auf diesem Wege noch, durch eine deutlich blaue Färbung salpetrige Säure in der erkalteten Flüssigkeit nachzuweisen.

Der obige Schlufs aus den spec. Gewichten der Dampfgemenge auf die Vollständigkeit der Zersetzung der Salpetersäure, erhält hierdurch eine so grofse Bestätigung, dafs man sagen darf : *die Salpetersäure ist bei 256° entweder vollständig zerlegt*, oder es sind doch nur noch so kleine Mengen in dem Dampfgemenge unzersetzt vorhanden, dafs diese für fast alle Zwecke vernachlässigt werden können. Die Temperaturangabe, 256°, kann natürlich nur annähernd sein; wahrscheinlich liegt die wirkliche Grenze der Beständigkeit der Salpetersäure etwas höher.

Aehnlich wird auch der Schlufs auf die Natur der Zersetzungsproducte durch die zuletzt mitgetheilten Versuche unterstützt, indem die selbst bei einer Verdünnung von 99,5 pC. noch deutlich wahrnehmbare rothgelbe Farbe auf die reichliche Bildung von Untersalpetersäure hindeutet; denn die Annahme, diese Färbung rühre auch nur zum Theil von salpetriger Säure her, besitzt doch wohl bei Gegenwart dieser gleichsam unendlich grofsen Menge Wasser zu geringe Wahrscheinlichkeit; da aber bei diesem so extremen Verhältnifs von Wasser zu der Menge von Untersalpetersäure diese überhaupt noch und nicht statt derselben allein Stickoxydgas vorhanden ist, so erscheint die Gegenwart des letzteren in dem

aus der Zersetzung der Salpetersäure hervorgehenden Dampfgemenge mindestens *höchst unwahrscheinlich.*

Ich halte nach Allem die Zersetzung der Salpetersäure durch Erhitzen innerhalb der hier betrachteten Temperaturen nach der Gleichung :

$$(NHO_3)_2 = (NO_2)_2 + OH_2 + O$$

für die *allein* stattfindende.

Wenn nun weiter die spec. Gewichte der durch Zersetzung bei Temperaturen unter 256° aus Salpetersäure entstandenen Dampfgemenge benutzt werden sollen, so ist bei den niederen Temperaturen noch der Umstand zu beachten, ob unter den Verhältnissen der Bestimmungen die Dämpfe hinreichend den Gesetzen für Ausdehnung der Gase gehorchen. Diefs gilt besonders für die Dämpfe noch unzersetzter Salpetersäure, und ich habe schon im Eingange der beiden ersten Abschnitte ausgeführt, dafs ich diese Bedingung für hinreichend sicher erfüllt halten mufs. — Anders ist aber das Verhältnifs bei der Untersalpetersäure, deren Dampf bekanntlich nach den Versuchen von Deville und Troost (Compt. rend. **64**, 237) erst von etwa 135° an das spec. Gewicht 1,59 besitzt, welches der Formel NO_2 entspricht, unter dieser Temperatur dagegen ein Gemenge von NO_2 und N_2O_4 ist, wie Playfair und Wanklyn zuerst darlegten (diese Annalen **122**, 249). In Folge davon besitzt der Untersalpetersäuredampf ein bei Abnahme der Temperatur immer steigendes spec. Gewicht, worauf die Beimischung eines gröfsern Volumens eines indifferenten Gases keinen Einflufs zu haben scheint *), wie es

*) Darauf deuten wenigstens die Resultate von Playfair und Wanklyn (diese Annalen **121**, 102 und **122**, 249) hin, die trotz der Beimischung des $1^1/_2$-fachen Volumens Stickgas bei derselben Temperatur ungefähr dieselbe Dampfdichte fanden, wie andere Beobachter ohne Beimischung eines solchen Gases.

der Fall sein würde, wenn das höhere spec. Gewicht unter 135° nur seinen Grund darin hätte, dafs der Dampf noch nicht den Ausdehnungsgesetzen der Gase gehorchte. Bei Temperaturen von 135° können daher die spec. Gewichte der Dampfgemenge der Salpetersäure direct unter der Voraussetzung benutzt werden, die Untersalpetersäure sei als NO_2 darin enthalten, während unter 135° das für die betreffende Temperatur gültige spec. Gewicht des Untersalpetersäuredampfes (nach den sehr vollständigen Bestimmungen von Deville und Troost) in Rechnung zu ziehen; ich habe dabei die von Naumann *) berechneten, den spec. Gewichten des Untersalpetersäuredampfes entsprechenden Procente der Zersetzung von N_2O_4 in $(NO_2)_2$ benutzt.

Um aus den spec. Gewichten der aus Salpetersäure entstehenden Dampfgemenge den Grad der Zersetzung zu finden, der den betreffenden Temperaturen entspricht, habe ich mich der Formel :

$$S.(n + m) = S'.n$$

bedient, worin S das beobachtete spec. Gewicht des Dampfgemenges, $H = 1$, S' das theoretische des Salpetersäuredampfes $= 31{,}5$, n die Anzahl der in Betracht kommenden Volumina des letzteren und m die Vergröfserung des Volumens des Salpetersäuredampfes bei der Zersetzung angiebt. Da 4 Vol. NHO_3 bei vollständiger Zersetzung 7 Vol. $[(NO_2)_2 + OH_2 + O]$ geben, so ist $n = 4$ oder gröfser und $m = 3$, sobald die Messung über 135° geschah; für die Beispiele unter 135° habe ich in angegebener Weise m unter Anwendung der für die betreffenden Temperatur geltenden spec. Gewichte des Untersalpetersäuredampfes berechnet, und gebe hier die benutzten Werthe von :

*) Diese Annalen Suppl. 6, 203.

T	m	T	m
130°	2,91	100°	2,57
120	2,83	90	2,39
110	2,70	86	2,25

n giebt den Grad der Zersetzung an, indem $n.S' = \frac{n}{2}.63$ die Molecularzahl der je in Betracht kommenden Salpetersäuremenge ist, und da $4.S' = 2 \times 63$ die Menge der von $n.S'$ jedesmal zersetzten Salpetersäure ist, so sind die Procente der Zersetzung :

$$p = \frac{100 \times 4\,S'}{n.S'} = \frac{400}{n}.$$

Die Tabelle giebt unter p die so berechneten Procente der Zersetzung.

In der folgenden Tabelle habe ich ferner unter W' das Volumen in CC. bei 0° und 0,76 M. von Sauerstoffgas aufgenommen, welches nach den für die unter T gegebenen Temperaturen geltenden spec. Gewichte der Dampfgemenge von 1 Grm. Salpetersäure gebildet wird. Da die jedesmal zur Zersetzung gekommenen 4 S' 11150 CC. Sauerstoffgas = 1 At. O liefern müssen, so ergiebt sich diese Sauerstoffmenge aus :

$$W' = \frac{11150}{nS'}.$$

Wenn die Salpetersäure zerfällt, so entstehen immer grössere Mengen von Wasser; denkt man die zugleich gebildeten Untersalpetersäure und Sauerstoff ohne Aenderung des Uebrigen entfernt, so würde eine immer *verdünntere* Salpetersäure übrig bleiben. Man findet diesen Wassergehalt, da $(NHO_3)_2 = 126$ $OH_2 = 18$ bilden $= \frac{p.18}{126}$; in der Tabelle ist derselbe in Procenten der rückständigen verdünnten Salpetersäure angegeben :

T	*S*	*n*	Procente der Zersetzung.	Differenz für 10°.	Sauerstoffgas aus 1 Grm. Salpetersäure.	Wassergehalt der rückständigen Säure.
					CC.	pC.
86°	29,65	36,2	11,05		9,77	1,74
90	29,50	35,1	11,40		10,08	1,85
				1,46		
100	29,11	31,1	12,86		11,38	2,06
				1,79		
110	28,67	27,3	14,65		12,96	2,39
				2,09		
120	28,18	23,9	16,74		14,81	2,79
				2,31		
130	27,65	21,0	19,05		16,86	3,25
				2,81		
140	27,07	18,3	21,86		19,34	3,84
				3,62		
150	26,44	15,7	25,48		22,54	4,66
				3,48		
160	25,77	13,5	28,96		26,22	5,50
				6,29		
170	24,93	11,35	35,25		31,18	7,20
				5,98		
180	24,08	9,7	41,23		36,49	9,10
				8,16		
190	23,00	8,1	49,39		43,69	12,03
				9,44		
200	21,89	6,8	58,83		52,05	16,62
				7,29		
210	21,08	6,05	66,12		58,49	21,80
				5,95		
220	20,45	5,55	72,07		63,77	26,94
				5,60		
230	19,90	5,15	77,67		68,73	33,20
				6,55		
240	19,30	4,75	84,22		74,50	43,26
				8,81		
250	18,56	4,3	93,03		82,30	65,58
256	17,99	4	100,00		88,47	100,00

Zu dieser Tabelle mufs ich zunächst noch bemerken, dafs die Anwendung der Interpolationsformel für die spec. Gewichte auf Temperaturen bis in die Nähe des (gewöhnlich angenommenen) Siedepunktes, 86°, der Salpetersäure wahrscheinlich eine sehr unsichere sein mufs, und dafs daher die für 86° ge-

gebenen Zahlenwerthe nur sehr annähernd sein können; Aehnliches gilt, wie oben schon besprochen, für den vermuthlichen Endpunkt der Zersetzung, 256°.

Ein besonderes Interesse besitzt die Sauerstoffmenge, welche bei bestimmter Temperatur aus der Salpetersäure entsteht. Es wäre denkbar, auf dieselbe eine wichtige Controle für die Bestimmungen der spec. Gewichte und weiter für die Annahmen über die Natur der Zersetzungsproducte stützen zu können. Die für solchen Zweck erforderliche exacte Messung dieses freiwerdenden Sauerstoffs scheint indessen gar nicht möglich zu sein, wie schon in der dritten Abtheilung besprochen und aus den daselbst mitgetheilten Versuchen folgt.

Um diesen freien Sauerstoff zu bestimmen, mufste derselbe über einer Flüssigkeit aufgefangen werden, die die Untersalpetersäure sofort absorbirte ohne die unzersetzte Salpetersäure zu verändern. Es ist sehr unwahrscheinlich, dafs diefs überhaupt gelingt, da der Versuch ja aufserdem bei der Temperatur der Zersetzung angestellt werden müfste. — Geschah die Zersetzung der Salpetersäure bei hoher Temperatur, so wird beim Erkalten ein Theil des Sauerstoffs wieder zur Bildung von Salpetersäure verwandt. Da die Mengen des gefundenen freibleibenden Sauerstoffs mit der Temperatur zunehmen bis zu dem Volum von 53,7 CC. für 1 Grm. Salpetersäure, so wird unter der Voraussetzung, dafs bei der Messung des Sauerstoffs keine Veränderung seines Volumens eintrete, dadurch angedeutet, dafs die Grenze der Wiederbildung von Salpetersäure die der Zersetzung bei etwa 200° sei, und ferner, dafs der der Zersetzung bei 200° entsprechende Wassergehalt der unzersetzten Salpetersäure von etwa 17 pC. nicht mehr zur Wiederbildung von Salpetersäure ausreiche. Es würde dann ferner bei Zersetzung unter 200° und dem rasch noch weit geringeren Wassergehalt der rückständigen Salpetersäure *aller* entstandene Sauerstoff frei bleiben. Wenn nun auch

leider die Bestimmungen des freibleibenden Sauerstoffs nur geringe Genauigkeit bieten, so zeigt doch die Uebereinstimmung der gefundenen Mengen Sauerstoff mit den aus den spec. Gewichten berechneten die Zulässigkeit der eben gemachten Schlüsse; dafs derselbe Umstand endlich auch als Stütze der gemachten Annahmen über die Natur der Zersetzungsproducte dienen kann, ist eben so ersichtlich.

Der in der letzten Columne der Tabelle angegebene Wassergehalt der unzersetzt gebliebenen Salpetersäure beträgt schon beim Siedepunkte, 86°, 1,74 pC. Roscoe *) erhielt durch Destillation möglichst wasserfreier Säure, bis der Rückstand wieder farblos erschien, als solchen eine Säure, welche sogar 4,2 pC. Waaser enthielt; hier kommt indessen in Betracht, dafs ja auch unzersetzte Salpetersäure mit überdestillirte, wodurch der Rückstand noch wasserhaltiger werden mufste. — Es könnte der Schlufs gemacht werden, dafs dieser Wassergehalt der rückständigen Säure auch der sei, welcher eine verdünnte reine Salpetersäure bis zu der je entsprechenden Temperatur vor der Zersetzung schütze. Dafs diefs nicht zutrifft, ergiebt sich sofort aus den oben gegebenen Zersetzungstemperaturen verdünnter Säure; eine Säure von 78 pC. Wassergehalt beginnt z. B. schon bei 165° sich zu färben. Diese Unterschiede erklären sich sofort aus dem Einflusse der Untersalpetersäure und des Sauerstoffs, die ja bei meinen Versuchen stets vorhanden blieben, und nur für diese Umstände können also auch meine Resultate Geltung haben.

---

*) Diese Annalen **116**, 212.

Ueber die Chloride des Molybdäns;

von Dr. *L. Paul Liechti* und *Bernhard Kempe.*

(Eingelaufen den 26. Juli 1873.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe.)

Vor einer Reihe von Jahren hat C. W. Blomstrand Untersuchungen über die Chloride und Oxychloride des Molybdäns ausgeführt *). Da jedoch diese Untersuchungen in manchen Theilen gerechte Zweifel an der Richtigkeit der Beobachtung aufkommen lassen, zumal Blomstrand selbst zugiebt, dafs die Reindarstellung der Verbindungen ihm theils grofse Schwierigkeiten verursacht, theils gar nicht gelungen ist, so unternahmen wir auf Anrathen von Prof. Dr. Lothar Meyer nochmals die Bearbeitung dieses Gegenstandes.

Wir veröffentlichen in dieser ersten Abhandlung die Resultate unserer Untersuchung der reinen Chloride, uns die Mittheilungen über die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der Oxychloride, deren wenigstens vier zu existiren scheinen, für spätere Zeit vorbehaltend.

Zur Darstellung von oxychloridfreien Molybdänchloriden ist es vor Allem nothwendig, mit völlig sauerstofffreiem Metall zu operiren und auch den Zutritt der Luft vollkommen auszuschliefsen.

Das metallische Molybdän wurde durch heftiges Glühen von Molybdänsäure im Porcellanrohr in einer Wasserstoffatmosphäre dargestellt. Da jedoch mitunter durch Sublimation der Molybdänsäure, ehe der Wasserstoff reducirend eingewirkt hat, die Porcellanröhre verstopft wird, so ist es zweckmäfsiger, nach dem Vorschlage von Debray zuerst die Molybdän-

---

*) Journal für praktische Chemie **71**, 449 und **77**, 88.

säure durch Glühen in einem Tiegel unter Zuleiten von Wasserstoff in eine niedrigere Oxydationsstufe überzuführen und erst diese in die Porcellanröhre einzufüllen und darin völlig zu Metall zu reduciren.

Das auf diese Weise dargestellte Metall ist jedoch wohl selten vollkommen oxydfrei, und in der That erhielten wir bei directer Verwendung eines solchen Metalles stets neben Molybdänchlorid etwas eines Oxychlorids, dessen Entfernung mit wesentlichen Schwierigkeiten verknüpft ist. Nun hatte früher Lothar Meyer die Beobachtung zu machen Gelegenheit gehabt, dafs alle Oxydationsstufen des Molybdäns beim gelinden Erhitzen in einer trockenen Salzsäureatmosphäre in das von Debray *) entdeckte aufserordentlich flüchtige wollige Sublimat von Molybdänsalzsäure (Molybdänhydroxylchlorid) $MoO_3 . 2HCl$ übergehen, während reines Metall zurückbleibt. Von dieser Beobachtung machten wir mit Erfolg Gebrauch, um das Metall völlig von Oxyd zu befreien.

Da zur Darstellung sämmtlicher Chloride vom höchsten schwarzen Chloride ausgegangen wurde, so beginnen wir mit der Beschreibung dieser Verbindung.

Molybdänpentachlorid, $MoCl_5$.

Dieser Chlorstufe des Molybdäns gab Berzelius **) die Formel $MoCl_2$ oder $MoCl_4$, und Blomstrand ***) bestätigte nach seinen Untersuchungen diese Zusammensetzung. Später führte Debray †) aufser neuen Analysen auch Dampfdichtebestimmungen dieser Verbindung aus, aus denen hervor-

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1858, 158.

) Berzelius' Lehrbuch, 5. Aufl., **3, 1033.

***) Blomstrand, Journal für praktische Chemie **71**, 457.

†) Debray, Compt. rend. **66**, 732; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1868, 225.

geht, dafs das Moleculargewicht derselben durch die Formel $MoCl_5$ dargestellt wird, die auch wir nach unseren Analysen aufstellen müssen.

Zur Darstellung von Molybdänpentachlorid wird völlig oxydfreies Metall bei gänzlichem Ausschlufs der Luft in Chlorgas erhitzt. Schon nach gelindem Erwärmen beginnt das Metall unter heftigem Erglühen sich mit dem Chlor zu einem dunkelbraunrothen Dampfe zu verbinden, der sich an den kälteren Theilen des Apparates in Form von völlig schwarzen Krystallen oder Krystallkrusten absetzt.

Am Zweckmäfsigsten wird zur Darstellung folgendermafsen verfahren :

Man bringt einige Porcellanschiffchen mit Molybdän gefüllt in eine lange, 20 bis 25 MM. weite, stellenweise federkieldick ausgezogene Glasröhre, trocknet dieselbe in einer trockenen Salzsäureatmosphäre vollständig aus und erhitzt nun das Molybdän im Salzsäurestrom so lange, als noch ein wolliges Sublimat entsteht. Diefs wollige Sublimat läfst sich ganz leicht durch gelindes Erhitzen aus der Röhre verjagen. Ist das Molybdän auf solche Weise gereinigt, so läfst man die Röhre mit Chlorwasserstoff gefüllt erkalten und mindestens während einer Stunde einen trockenen Chlorstrom durch die Röhre streichen. Diefs hat den Zweck, die atmosphärische Luft sowohl aus dem Chlorentwickelungsapparate als auch aus dem Trockenapparate völlig zu entfernen. Ist man sicher, dafs das Chlor nun luftfrei ist, so wird das Molybdän gelinde erhitzt, bis braunrothe Dämpfe aufzutreten beginnen und das Metall anfängt zu erglühen. Durch vorsichtiges Erhitzen gelingt es so in kurzer Zeit, alles Molybdän in das schwarze Molybdänchlorid überzuführen. Dasselbe setzt sich zum gröfsten Theil dicht hinter die Porcellanschiffchen ab und es genügt ganz mäfsiges Erhitzen im Chlorstrom, um es nach

Belieben in die verschiedenen Abtheilungen der Röhre zu vertheilen, die alsdann abgeschmolzen werden.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Resultate :

I. 0,581 Grm. gaben 0,3414 MoS_2 und 1,5222 AgCl.

II. 0,2466 Grm. gaben 0,1441 MoS_2 und 0,6465 AgCl.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Mittel
Mo	96	35,1	35,25	35,06	35,15
Cl_5	177,5	64,9	64,80	64,84	64,82
	273,5	100,0	100,05	99,90	99,97.

Die Bestimmung des Molybdäns und des Chlors in den in Salpetersäure löslichen Chlormolybdänverbindungen läfst sich auf folgende Weise mit sehr guten Resultaten ausführen :

Die Substanz wird in einem kleinen gut verschliefsbaren, mit trockener Luft oder, wenn nöthig, mit trockener Kohlensäure gefüllten Röhrchen abgewogen und in einen mit Glasstöpsel zu schliefsenden, etwas concentrirte Salpetersäure enthaltenden Glascylinder gebracht. Die Salpetersäure wirkt meistens heftig auf diese Chlorverbindungen ein (nur eine, das gelbe $MoCl_2$, wird, wie wir sehen werden, von derselben nicht angegriffen, weshalb die Analyse dieser Verbindung nach einer später anzuführenden Methode ausgeführt werden mufs) und löst sie zu farblosen Flüssigkeiten. Man läfst das Ganze während 1 bis 2 Stunden stehen, worauf man die Lösung in ein grofses Becherglas giefst und den Cylinder wiederholt mit destillirtem Wasser nachspült. Man übersättigt nun mit Ammoniak und setzt eine grofse Menge gelbes Schwefelammonium zu, worauf man bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden stehen läfst. Durch diese Operation wird das Molybdän völlig in Dreifach-Schwefelmolybdän übergeführt, welches im Ueberschufs des Schwefelammoniums mit tief braunrother Farbe löslich ist. Diese Flüssigkeit zersetzt man durch rasches Zugiefsen von überschüssiger verdünnter

Schwefelsäure, sammelt den Niederschlag von Dreifach-Schwefelmolybdän und Schwefel auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wascht mit Schwefelwasserstoff unausgesetzt aus und trocknet endlich bei 100 bis 105°. Dieses Trocknen nahm uns immer mindestens zwei Tage in Anspruch. Hierauf wird ein gewogener Theil des Niederschlags durch Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre in Zweifach-Schwefelmolybdän übergeführt, woraus sich der Molybdängehalt berechnen läfst. Wird ganz genau auf angegebene Weise verfahren, so ist das Filtrat von Dreifach-Schwefelmolybdän ganz farblos, nur durch ausgeschiedenen Schwefel milchig trüb. In diesem Filtrate mufs nun das Chlor bestimmt und daher zunächst der Schwefelwasserstoff entfernt werden. Dazu schlägt Rose *) vor, die Flüssigkeit mit schwefelsaurem Eisenoxyd zu versetzen. Diese und eine Reihe anderer Methoden führten uns nie zu einem befriedigenden Ziele, stets blieb dem Chlorsilber etwas Schwefelsilber beigemengt. Ohne Erhitzen sind auf solche Weise die letzten Spuren Schwefelwasserstoff schwer zu entfernen, durch Erhitzen kann aber leicht etwas Salzsäure weggehen und aufserdem ist es wegen des feinvertheilten Schwefels kaum möglich, ein klares Filtrat zu erhalten.

Die Entfernung des Schwefelwasserstoffs gelingt, wie wir gefunden haben, ohne Verlust an Salzsäure aufserordentlich leicht durch Kochen des Filtrats unter Anwendung eines Rückflufskühlers und zweckmäfsig unter Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure. Wird mit Bleiacetat befeuchtetes Papier an die Oeffnung des Rückflufskühlers gehalten, nicht mehr gebräunt, so ist man sicher, dafs die letzte Spur Schwefelwasserstoff zersetzt ist, und das aus dieser Flüssigkeit ge-

*) H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie 2, 589; Ausgabe von 1871, 2, 610.

fällte Chlorsilber ist vollkommen weifs. Aufserdem hat das Kochen noch den Vortheil, dafs sich dabei der Schwefel zusammenballt und so durch Filtriren leicht eine völlig klare Flüssigkeit zu erhalten ist.

Das Fünffach-Chlormolybdän ist ein rein schwarzer, nach dem Schmelzen strahlig krystallinischer Körper, bei gelinder Hitze schmelzbar und im Chlorstrom unverändert sublimirbar. Hat derselbe, wie ihn Debray *) beschreibt, einen grünlichen Schiller, so war bei der Darstellung die Luft nicht völlig ausgeschlossen, und die Verbindung enthält dann etwas eines prachtvoll grünen Oxychlorids, von dem schon eine sehr geringe Menge eine stark grüne Färbung erzeugt. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt sich das Molybdänpentachlorid in weifses Molybdänacichlorid, MoO_2Cl_2. Beim Liegen an der Luft wird es sehr rasch blaugrün und zerfliefst nach und nach zu einer braunen Flüssigkeit. Mit wenig Wasser übergossen verwandelt es sich unter Zischen in eine braune Lösung, die auf Zusatz von mehr Wasser farblos wird. Mit wenig absolutem Alkohol erhält man ohne Zischen eine prachtvoll dunkelgrüne Lösung, läfst man dieselbe an der Luft stehen, so nimmt sie nach und nach durch Wasseranziehung eine braune Farbe an. In absolutem Aether löst sich das Pentachlorid ohne Zischen zu einer grünen Flüssigkeit, in Salzsäure unter heftiger Erwärmung und Salzsäureentwickelung mit smaragdgrüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung dunkelbraun, dann orangeroth und gelb. Salpetersäure löst es farblos, concentrirte Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die nach und nach in Braun und Gelb übergeht.

Wie bereits erwähnt diente uns das Molybdänpentachlorid als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Chloride und zwar stellten wir daraus zunächst das Trichlorid, $MoCl_3$, dar.

---

*) A. a. O.

Molybdäntrichlorid, $MoCl_3$.

Diese Verbindung erhält man, wie es schon Blomstrand angiebt, durch mäfsiges Erhitzen von Molybdänpentachlorid im trockenen Wasserstoffstrom. Um reines Trichlorid zu erhalten führt man zweckmäfsig das Pentachlorid gleich nach seiner Darstellung in derselben Röhre in Trichlorid über, vertheilt dann aber das Pentachlorid nicht in alle Abtheilungen der Röhre, sondern läfst etwas in der ersten Abtheilung, während man die Hauptmenge in die zweite Abtheilung bringt. Man leitet nun einen trockenen Wasserstoffstrom durch die Röhre, während man das Pentachlorid in der zweiten Abtheilung nur so stark erhitzt, dafs es eben zu verdampfen beginnt. Ein Theil des Pentachlorids sublimirt unverändert in das dritte Röhrenfach, während der gröfsere Theil als Trichlorid im zweiten Fache zurückbleibt. Entwickelt sich in dieser Abtheilung kein Dampf mehr, so schreitet man zur Umwandlung des Pentachlorids im dritten Fach u. s. w. So dargestellt ist jedoch das Trichlorid, wie es auch Blomstrand *) andeutet, noch nicht ganz rein. Völlig rein erhalten läfst es sich nun aber, wenn man in einer trockenen Kohlensäureatmosphäre das in der ersten Abtheilung zurückbehaltene Pentachlorid darüber wegsublimirt.

Die Umwandlung des Molybdänpentachlorids in Trichlorid findet ungefähr bei einer Temperatur von 250° statt, was wir dadurch nachwiesen, dafs wir die Erhitzung nicht mit freier Flamme, sondern in der Röhre eines Erlenmeyer'schen Luftbades, „sogenanntem Bombenofen" **) vornahmen. Wird zu stark erhitzt, so mischt sich dem Trichlorid leicht etwas Di- und Tetrachlorid bei.

---

*) Blomstrand, Journal für praktische Chemie **71**, 453.

) Diese Annalen **129, 75.

I. 0,4342 Grm. $MoCl_3$ gaben 0,3445 MoS_2 und 0,9318 AgCl.
II. 0,2562 Grm. gaben 0,2013 MoS_2 und 0,5434 AgCl.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Mittel
Mo	96	47,41	47,60	47,14	47,37
Cl_3	106,5	52,59	53,08	52,47	52,78
	202,5	100,00	100,68	99,61	100,15.

Das Molybdäntrichlorid bildet ein dunkelbraunrothes amorphes, dem rothen Phosphor täuschend ähnliches Pulver, oder, wenn es sich an die Glaswand anlegt, kupferrothe, manchmal etwas dunklere dünne Lamellen. An der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, beim Erhitzen bildet sich aus ihm erst ein weifses wolliges Sublimat, dann wenig braunrothe und schliefslich prachtvoll dunkelblaue Dämpfe, während unreines Dichlorid zurückbleibt. In Wasser ist es unlöslich und wird von demselben in der Kälte nicht verändert, beim Kochen wird es nach und nach unter Bräunung des Wassers zersetzt; Natronlauge fällt dann aus dem Wasser braunes Hydroxyd.

Von absolutem Alkohol wird es mit röthlicher Farbe spurenweise gelöst. Salzsäure greift dasselbe selbst beim Kochen nicht an, Salpetersäure löst es namentlich beim Kochen mit Leichtigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Trichlorid mit schön blauer Farbe, die beim Erhitzen smaragdgrün wird. Setzt man der kalten blauen Lösung Wasser mit der Vorsicht zu, dafs sich dasselbe mit der Schwefelsäure nur langsam mischt, so bildet sich an den Berührungsstellen erst eine braungelbe Zone, worauf die Schwefelsäure nach und nach eine grüne Farbe annimmt. Ammoniak zersetzt es beim Erhitzen lebhaft und verwandelt es in ein braunschwarzes Pulver, welches nach dem Auswaschen noch stickstoffhaltig ist.

Molybdäntetrachlorid, $MoCl_4$.

Erhält man durch Erhitzen des Trichlorids in einer Kohlensäureatmosphäre. Man bringt das Trichlorid im Porcellan-

schiffchen in eine schwer schmelzbare Röhre. Die Röhre wird in einem Glaser'schen Verbrennungsofen zur schwachen Rothgluth erhitzt, während man fortwährend einen langsamen Strom trockener Kohlensäure durchleitet. Diesen erzeugten wir nach Bunsen's Methode aus trockener Kreide und fast concentrirter Schwefelsäure ($H_2SO_4 + H_2O$). Das Trichlorid wird dabei geradeauf in zurückbleibendes Dichlorid und sublimirendes Tetrachlorid zersetzt :

$$Mo_2Cl_6 = MoCl_2 + MoCl_4.$$

Das Tetrachlorid verflüchtigt sich als ein intensiv gelber Dampf, der von der Kohlensäure sehr weit fortgerissen wird. Um denselben möglichst vollständig zu condensiren wurde das Ende der schwer schmelzbaren Röhre in eine etwas weitere sehr lange Röhre eingeschoben und mit Caoutchouc verbunden. In dieser zweiten Röhre setzt sich das Tetrachlorid als braunes, undeutlich krystallinisches Pulver ab. Dasselbe wurde wie das Pentachlorid analysirt.

I. 0,4126 Grm. gaben 0,2780 MoS_2 und 0,9944 AgCl.

II. 0,1923 Grm. gaben 0,4654 AgCl.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	Mittel
Mo	96	40,33	40,40	—	40,40
Cl_4	142	59,67	59,62	59,85	59,74
	238	100,00	100,02		100,14.

Das Tetrachlorid ist gegen Luft ganz so empfindlich, wie das Pentachlorid. Selbst in trockener Kohlensäure verändert es sich leicht. Wird es in einem mit dieser gefüllten zugeschmolzenen Röhrchen dem Sonnenlichte ausgesetzt, so giebt es ein geringes hellbraunes Sublimat, das erhitzt braunrothe Dämpfe bildet und einen weifsen Niederschlag läfst. Die Natur dieser nur in geringer Menge beobachteten Zersetzungsproducte ist noch nicht näher untersucht worden. Merkwürdigerweise ist das Tetrachlorid, obschon es bei seiner Darstellung

in einer Atmosphäre von Kohlensäure sublimirt, in einer solchen Atmosphäre nicht unzersetzt flüchtig. Erhitzt man es in einem mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Röhrchen, so giebt es, ohne zu schmelzen, braunrothe Dämpfe, die sich zu einem leicht schmelzbaren dunklen Sublimate verdichten, und läfst einen braunen nicht schmelzenden Rückstand, welcher, stärker erhitzt, den für das Trichlorid charakteristischen blauen Dampf und zugleich ein gelblichweifses, anscheinend aus Dichlorid bestehendes Sublimat bildet. Es scheint danach das Tetrachlorid, ähnlich dem Wolframtetrachlorid *), zu Pentachlorid und Trichlorid zu zerfallen, welch letzteres wieder Di- und Tetrachlorid geben kann :

$$2\,MoCl_4 = Mo_2Cl_8 = MoCl_5 + MoCl_3;$$
$$2\,MoCl_3 = Mo_2Cl_6 = MoCl_4 + MoCl_2.$$

Man kann danach nicht hoffen, das Moleculargewicht des Tetrachlorids aus der Dichte seines Dampfes zu bestimmen. Ob man ihm nun die einfache Formel $MoCl_4$ oder die verdoppelte oder dreifache u. s. w. beilegen will, bleibt zunächst willkürlich.

In einem offenen Röhrchen erhitzt bildet das Tetrachlorid unter dem Einflusse des Sauerstoffs und der Feuchtigkeit der Luft ein gelblichweifses, theils aus wolligen Flocken von $MoO_3H_2Cl_2$, theils aus Flitterchen von MoO_2Cl_2 bestehendes Sublimat, während Chlor und Salzsäure entweichen. Mit wenig Wasser zischt es und löst sich auch in mehr Wasser nur theilweise mit brauner Farbe. Auch in Alkohol und in Aether ist es nur theilweise löslich, in jenem mit brauner, in diesem mit rothbrauner Farbe. Mit concentrirter Salzsäure zischt es und löst sich selbst beim Kochen nur wenig. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Zischen und Entwickelung von Salzsäure mit blaugrüner Farbe. Mit Wasser ver-

*) Roscoe, diese Annalen **162**, 358.

dünnt wird diese Lösung gelbbraun. Ebenso löst es sich in concentrirter Salpetersäure zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit.

Molybdändichlorid, $MoCl_2$.

Bei der beschriebenen Darstellung des Tetrachlorids bleibt das Dichlorid als ein mattgelbes, nicht flüchtiges Pulver im Schiffchen zurück. Wird das Molybdäntrichlorid nicht stark genug erhitzt, so bleibt dem Dichlorid stets etwas Trichlorid beigemengt, während bei zu starker Erhitzung sich dasselbe grünlich bis schwärzlich färbt. Bei allen Darstellungen lieferte uns das erste, dem Kohlensäureapparate am nächsten gelegene Schiffchen ein etwas unreines Product. Diefs mag daher kommen, dafs die Kohlensäure vielleicht noch etwas Luft enthielt, deren Sauerstoff im ersten Schiffchen zurückgehalten wurde. Das unreine Molybdändichlorid läfst sich jedoch leicht und vollkommen mit Hülfe von mäfsig verdünnter Salpetersäure reinigen; wenn man dasselbe mit dieser schwach erwärmt, so werden die Verunreinigungen gelöst, während das Dichlorid nach dem Auswaschen und Trocknen als etwas intensiver als vorher gelb gefärbtes Pulver zurückbleibt.

I. 0,2666 Grm. gaben 0,2550 MoS_2 und 0,4573 AgCl.

II. 0,1811 Grm. gaben 0,1730 MoS_2 und 0,3112 AgCl.

III. 0,253 Grm. $MoCl_2$ gaben 0,2422 MoS_2 und 0,4320 AgCl.

Probe III. war mit Salpetersäure behandelt worden, I. und II. nicht.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	Mittel
Mo	96	57,48	57,38	57,31	57,43	57,37
Cl_2	71	42,52	42,42	42,46	42,21	42,36
	167	100,00	99,80	99,77	99,64	99,73.

Da das Molybdändichlorid in Salpetersäure nicht löslich ist, so mufs die Analyse auf eine andere Weise ausgeführt werden, als die der anderen Molybdänchloride. Sie gelingt

leicht und bequem auf folgende Weise. Man glüht das Dichlorid in Schwefelwasserstoff, fängt die sich entwickelnde Salzsäure in Ammoniak auf und glüht schliefslich das erhaltene nicht völlig reine Zweifach-Schwefelmolybdän noch im trockenen Wasserstoff und läfst in demselben erkalten. Die Chlorammonium und Schwefelammonium enthaltende Flüssigkeit wird zur Chlorbestimmung mit Salpetersäure übersättigt und nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs unter Anwendung des Rückflufskühlers das Chlor auf gewöhnliche Weise bestimmt. Diese Methode ist auch auf andere schwer flüchtige, Chlor enthaltende Molybdänverbindungen anwendbar und führt rascher als die oben angegebene Methode zum Ziele.

Das Molybdändichlorid ist ein blafsgelbes oder, mit Salpetersäure behandelt, schwefelgelbes amorphes Pulver. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft völlig unveränderlich; an der Luft erhitzt bildet es ein weifses wolliges Sublimat, während schwarzes Oxyd zurückbleibt, das nach längerem Glühen sich als Molybdänsäure verflüchtigt. Im Wasserstoffstrome geglüht hinterläfst das Dichlorid ein feines schwarzes Pulver von metallischem Molybdän.

Es löst sich in Alkohol und in Aether klar auf und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung amorph wieder ab. Salpetersäure löst es nur spurenweise, Schwefelsäure sehr leicht, mit gelber Farbe. Ammoniak löst es Anfangs, verwandelt es aber beim Kochen in ein braunes Pulver, das auch gewaschen noch Stickstoff enthält.

Salzsäure löst das Dichlorid in der Wärme mit Leichtigkeit auf. Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung mit Wasser in langen glänzenden gelben Nadeln aus. Blomstrand giebt dieser Verbindung die Formel $3\,MoCl_2$, $6\,H_2O$ oder einfacher $MoCl_2$, H_2O, welche 51,89 pC. Mo, 38,38 pC. Cl und 9,73 pC. H_2O verlangt. Nur eine unserer Analysen (Nr. III) eines in der angegebenen Weise erhaltenen

Präparats kommt diesen Zahlen einigermafsen nahe; die übrigen ergeben die Formel $2 MoCl_2, 3 H_2O$ oder $Mo_2Cl_4, 3 H_2O$. Die Verbindung ist in reinem Wasser unlöslich, giebt aber an dasselbe etwas Salzsäure ab. Bei wiederholter Behandlung mit heifsem Wasser wird der unlösliche Rückstand mehr und mehr bräunlich, während fort und fort Salzsäure austritt, und zuletzt dunkelbraun.

Bei 100° getrocknet verlieren die Krystalle zwei Drittel ihres Wassergehaltes, während $Mo_2Cl_4H_2O$ zurückbleibt. Indessen geht auch hier etwas Salzsäure fort, indem offenbar ein Theil des Chlors durch sein Aequivalent Sauerstoff oder Hydroxyl ersetzt wird. Bei 130° ist der Gewichtsverlust der Krystalle ungefähr gleich ihrem ganzen Wassergehalte; indessen geht beim Trocknen bei dieser Temperatur, mag es in Luft oder in Kohlensäure geschehen, ein nicht unerheblicher Theil des Chlors als Salzsäure fort, so dafs ein mit etwas Oxyd oder Oxychlorid verunreinigtes Dichlorid zurückbleibt, das die Form der Krystalle beibehält und aus Salzsäure wieder krystallisirt werden kann.

Die Analysen des krystallisirten Dichlorids wurden wie die des wasserfreien ausgeführt. Das durch Glühen in trockenem Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefelmolybdän behält die Form der Krystalle bei, bildet also Pseudomorphosen nach $Mo_2Cl_4O_3H_6$.

I. 0,1555 Grm. gaben 0,128 MoS_2.

II. 0,1936 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle hinterliefsen, bei 100° bis zu constantem Gewichte getrocknet, 0,1746, hatten also 0,0190 oder 9,81 pC. verloren, während für die Abgabe von $^2/_3$ des Wassergehaltes sich ein Verlust von 9,28 pC. berechnet. Die Analyse des Rückstandes ergab 0,1595 MoS_2 und 0,2800 AgCl.

III. 0,2193 Grm. von einer anderen Darstellung gaben 0,1858 MoS_2 und 0,3425 AgCl.

IV. 0,2085 Grm. einer abermaligen Darstellung gaben 0,1785 MoS_2.

V. 0,2250 Grm. gaben 0,333 AgCl.

VI. 0,2974 Grm. gaben 0,2456 MoS_2 und 0,4588 AgCl.

VII. 0,1990 Grm., im Luftbade bei 115° getrocknet, hinterliefsen 0,1738, verloren also 12,70 pC.

VIII. 0,1925 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz, bei 120° bis zu constantem Gewichte getrocknet, hinterliefsen 0,1690, verloren also 0,0235 oder 12,21 pC. und erlitten, bei 130° weiter getrocknet, keinen Verlust mehr.

IX. 0,1710 Grm., im Strome trockener Kohlensäure bis fast zum Glühen erhitzt, hinterliefsen 0,1465, verloren also 0,0245 oder 14,32 pC.

X. 0,2142 Grm. wurden bei 125° C. in einem langsamen Strome trockener Kohlensäure getrocknet, welcher darauf eine schwach saure Lösung von Silbernitrat passirte. In dieser entstand ein nicht unerheblicher Niederschlag von Chlorsilber. Die so getrocknete Substanz wog noch 0,1868 Grm. Sie wurde, ohne vorgelegte Silberlösung, bei 130° weiter getrocknet, worauf ein Rückstand von 0,1842 Grm. blieb, der sich auch bei 150° nicht weiter verminderte. Die Analyse desselben ergab 0,1754 Grm. MoS_2 und 0,2750 AgCl, entsprechend 31,76 pC. Cl in der ursprünglichen Substanz. Die mit dem Wasser entwichene Salzsäure gab 0,0376 Grm. AgCl, entsprechend 4,34 pC. Cl in der ursprünglichen Substanz. Möglicherweise ist bei 130° noch etwas Salzsäure entwichen, die nicht aufgefangen wurde.

Die Berechnung dieser Analysen ergiebt :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Mo	49,39	49,43	50,83	49,93	49,10	49,55	—	—	—	49,13
Cl	—	35,20	38,62	—	36,61	38,17	—	—	—	36,10
H_2O (a. d. Differenz)	—	15,37	10,55	—	14,29	12,28	—	—	—	14,77
Verlust b. Trocknen	—	9,82 bei 100°	—	—	—	—	12,7 bei 115°	12,2 bei 130°	14,3	14,0 bei 150°

Es wird gefordert für :

	$Mo_2Cl_4, 3H_2O$				$MoCl_2H_2O$	
Mo_2	192	49,48		Mo	96	51,89
Cl_4	142	36,60		Cl_2	71	38,38
$3H_2O$	54	13,92		H_2O	18	9,73
	388	100,00			185	100,00

Diese Analysen stimmen nicht so gut mit einander überein, wie die der wasserfreien Chloride; doch kommen sie der

Formel Mo_2Cl_4, $3H_2O$ mit Ausnahme von III. sehr viel näher, als der von Blomstrand angenommenen $MoCl_2H_2O$. Ob die durch diese ausgedrückte Zusammensetzung der zur Analyse III. verwandten Substanz wirklich zukam, bleibt zweifelhaft, da 1 pC. Mo weniger gefunden wurde, als die Formel verlangt. Beachtet man, dafs alle Analysen, mit alleiniger Ausnahme derer, in welchen durch Trocknen bei höherer Temperatur ein Verlust an Salzsäure entstand (II. und X.), etwas mehr als 2 Cl auf 1 Mo ergaben, so wird es wahrscheinlich, dafs den Krystallen etwas Salzsäure hartnäckig anhaftet und die Abweichungen der Analysen bewirkt. In der That färbt ein Krystall, trocken auf blaues Lackmuspapier gelegt, dieses in seiner Umgebung roth. Beim Trocknen bei erhöhter Temperatur entweicht nicht nur diese anhaftende Salzsäure, sondern auch die durch die Einwirkung des Wassers neu gebildete, deren Menge und damit der Gewichtsverlust offenbar nicht nur mit der Höhe der zum Trocknen angewandten Temperatur, sondern auch mit der Geschwindigkeit der Steigerung derselben veränderlich sein mufs. In diesem Umstande scheinen die Abweichungen der Analysen ihren Grund zu haben.

Nach vorstehenden Mittheilungen sind jetzt vier reine Chloride des Molybdäns mit Sicherheit bekannt: das Di-, Tri-, Tetra- und Pentachlorid, während das dem Trioxyde entsprechende Hexachlorid entweder nicht existirt oder doch sehr unbeständig ist. Dieser Mangel an Parallelismus zwischen Chloriden und Oxyden kann heute nicht mehr auffallen, da er in gleicher Weise bei sehr vielen Elementen der electronegativen Familien sich zeigt. In der Familie S, Se, Te, Cr, Mo, W, deren Glieder alle sehr beständige Dioxyde und, mit Ausnahme des Se, auch ziemlich beständige Trioxyde bilden, ist nur ein Hexachlorid, das WCl_6, bekannt, das leicht Chlor abgiebt, um in Pentachlorid überzugehen. Selbst die Tetra-

chloride sind nicht sehr beständig, das des Schwefels besteht nur bei etwa -20^0 C., das des Chroms ist gar nicht bekannt. In ähnlicher Weise fehlen in der Familie N, P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta zum grofsen Theile die den s. g. Pentoxyden N_2O_5 u. s. w. entsprechenden Pentachloride, die nur für die Elemente P, Sb, Nb und Ta bekannt sind. Bemerkenswerth ist namentlich, dafs das höchste Chlorid des Vanadins VCl_4 um ein Cl ärmer ist, als die des Niobs und des Tantals, hier also derselbe Unterschied sich zeigt, den wir auch zwischen Molybdän und Wolfram finden.

Vergleichen wir die Eigenschaften der verschiedenen Chlorstufen des Molybdäns, so sehen wir, dafs die niederen weit beständiger und weniger gegen Luft und Wasser empfindlich sind, als die höheren. Dieser Unterschied ist bei den Molybdänverbindungen viel schärfer ausgeprägt als bei denen des Wolframs *). Beide Elemente stimmen aber darin überein, dafs die intermediären Chloride $MoCl_3$, $MoCl_4$ und WCl_4 durch Wärme leicht zu Dichlorid und Pentachlorid zerfallen. Auch darin zeigt sich eine Aehnlichkeit, dafs die chlorärmeren heller sind als die chlorreicheren; denn es ist

$MoCl_2$ hellgelb,	WCl_2 hellgrau,
$MoCl_3$ rothbraun,	—
$MoCl_4$ braun,	WCl_4 graubraun,
$MoCl_5$ schwarz,	WCl_5 schwarz,
—	WCl_6 schwarzviolett.

Wir hoffen bald auch über die Oxychloride des Molybdäns nähere Mittheilungen machen zu können, deren Untersuchung wir begonnen haben.

Carlsruhe, Laboratorium des Polytechnikums, Juli 1873.

*) Vgl. Roscoe, a. a. O.

Ueber das Atomgewicht des Molybdäns;

von *Lothar Meyer.*

Bemerkung zu vorstehender Abhandlung.

(Eingelaufen den 26. Juli 1873.)

Die in vorstehender Abhandlung angeführten Analysen der Molybdänchloride eignen sich zu einer neuen Berechnung des Atomgewichtes des Molybdäns, obschon sie zunächst nicht zu diesem Zwecke angestellt wurden. Sie geben eine gröſsere Sicherheit als die bisherigen Bestimmungen, weil in ihnen alle Bestandtheile der analysirten Verbindungen gewogen wurden, und die Summe ihrer Gewichte sehr nahezu dem Gewichte der Verbindung gleichkommt. Nur die beiden Analysen des Trichlorids weichen um etwa ein Procent von einander und stärker als die anderen von der Berechnung ab; die eine ergab 0,68 pC. zu viel, die andere 0,39 pC. zu wenig, als, den Bestimmungen von Dumas *) und Debray **) entsprechend, Mo = 96, Ag = 108, Cl = 35,5, S = 32 gesetzt wurde.

Bekanntlich sind letztere Zahlen für Ag und Cl nach den Bestimmungen von Stas zu grofs; sie wurden aber der Berechnung der Analysen zu Grunde gelegt, weil auch die Zahl Mo = 96 theils mit Hülfe dieser Zahlen berechnet, theils auf dieselbe Einheit wie sie, nämlich auf O = 16, statt auf O = 15,96 bezogen wurde. Die angeführten Analysen erlauben aber das Atomgewicht des Molybdäns unmittelbar auf die Fundamentalbestimmungen von Stas zu beziehen, ohne Zuhülfenahme irgend welcher anderen Bestimmungen.

---

*) Ann. chim. phys. [3] **55**, 144; diese Annalen **113**, 23.

) Compt. rend. **66, 732.

Bezeichnen wir mit:

a die angewandte Menge Chlorid $MoCl_n$,
b die erhaltene Menge Sulfür MoS_2,
c die erhaltene Menge Chlorsilber $n(AgCl)$,
n die Anzahl der im analysirten Chloride enthaltenen Chloratome,

und setzen wir, den Stas'schen Bestimmungen gemäfs, für $H = 1$ und $O = 15{,}96$:

$$Ag = 107{,}66;\ Cl = 35{,}37;\ S = 31{,}98,$$

so haben wir für die Berechnung des Atomgewichtes Mo folgende drei von einander unabhängige Beziehungen.

1) Durch Vergleichung des angewandten Chlorides mit dem erhaltenen Chlorsilber ergiebt sich:

$$a : c = (Mo + n.Cl) : n(Ag + Cl)$$

$$Mo = \frac{a}{c}.n.(Ag + Cl) - n.Cl$$

$$= \frac{a}{c}.n.143{,}03 - n.35{,}37.$$

2) Aus der Vergleichung des Schwefelmolybdäns mit dem Chlorsilber folgt:

$$b : c = (Mo + 2.S) : n(Ag + Cl)$$

$$Mo = \frac{b}{c}.n(Ag + Cl) - 2S$$

$$= \frac{b}{c}.n.143{,}03 - 63{,}96.$$

3) Die Vergleichung des angewandten Chlorids mit dem erhaltenen Sulfüre ergiebt endlich:

$$a : b = (Mo + nCl) : (Mo + 2S)$$

$$Mo = \frac{n.b.Cl - 2.a.S}{a - b}$$

$$= \frac{n.b.35{,}37 - a.63{,}96}{a - b}.$$

Diese letztere Berechnung ist aber nur verwendbar, wenn die Differenz a — b nicht sehr klein, das Verhältnifs a : b also erheblich gröfser als 1 ist. Diese Bedingung ist nur bei dem Tetra- und dem Pentachloride erfüllt, bei dem Di- und Trichloride also diese dritte Rechnungsmethode nicht zulässig.

Die beobachteten scheinbaren Gewichte a, b, c wären, streng genommen, auf wirkliches Gewicht zu reduciren. Diese Reduction ist aber zur Zeit nicht ausführbar, da die Dichtigkeiten der Molybdänchloride und somit die Gewichtsverluste, die sie bei der Wägung in Luft erleiden, zur Zeit noch unbekannt sind. Da indessen alle in Betracht kommenden Verbindungen des Silbers wie des Molybdäns ein ziemlich hohes specifisches Gewicht besitzen, so ist die Vernachlässigung der in Rede stehenden Correction keinenfalls von grofsem Einflusse auf das Ergebnifs der Berechnung.

Ordnen wir die Analysen nach dem Werthe von n, so haben wir folgende Data:

Nr.	n	a	b	c	und daraus Mo nach 1)	nach 2)	nach 3)
I.	2	0,2666	0,2550	0,4573	96,03	95,55	—
II.	2	0,1811	0,1730	0,3112	95,73	95,07	—
III.	2	0,2530	0,2422	0,4320	96,79	96,42	—
IV.	3	0,4342	0,3445	0,9318	93,84	94,68	—
V.	3	0,2562	0,2013	0,5434	96,20	93,99	—
VI.	4	0,4126	0,2780	0,9944	95,91	95,99	96,17
VII.	4	0,1923	—	0,4654	94,92	—	—
VIII.	5	0,5810	0,3414	1,5222	96,12	96,04	96,90
IX.	5	0,2466	0,1441	0,6465	95,93	95,44	94,75

Die so für das Atomgewicht des Molybdäns erhaltenen Werthe zeigen eine recht gute Uebereinstimmung, mit Ausnahme der für das Trichlorid erhaltenen, welche sowohl unter sich als von den übrigen um mehrere Procente abweichen. Lassen wir diese (Nr. IV. und V.) unberücksichtigt *), so erhalten wir die Mittelwerthe:

	nach 1)	nach 2)	nach 3)
Mo =	95,92	95,75	95,94.

*) Berücksichtigt man dagegen diese offenbar etwas weniger genauen Bestimmungen, so erhält man Mo = 95,62 als Mittelwerth aus allen 20 Berechnungen.

und als Mittelwerth aus sämmtlichen 16 Berechnungen :

Mo = 95,86.

Die Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers dieser Zahl nach der Methode der kleinsten Quadrate würde keinen sicheren Erfolg haben, so lange uns die constanten Fehler der angewandten experimentellen Methoden unbekannt sind. Zweckmäfsiger erscheint es, mittelst der berichtigten Atomgewichte die ausgeführten Analysen neu zu berechnen und die theoretisch berechnete mit der gefundenen Zusammensetzung zu vergleichen. Setzen wir demnach für H = 1 und O = 15,96 :

Ag = 107,66, Cl = 35,37, S = 31,98, Mo = 95,86,

so erhalten wir :

Dichlorid :

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
Mo	95,86	57,54	57,37	57,30	57,42
Cl_2	70,74	42,46	42,42	42,49	42,23
$MoCl_2$	166,60	100,00	99,79	99,79	99,65

Trichlorid :

	Berechnet		Gefunden IV.	Gefunden V.
Mo	95,86	47,46	47,59	47,13
Cl_3	106,11	52,54	53,07	52,45
$MoCl_3$	201,97	100,00	100,66	99,58

Tetrachlorid :

	Berechnet		Gefunden VI.	Gefunden VII.
Mo	95,86	40,39	40,41	—
Cl_4	141,48	59,61	59,60	59,85
$MoCl_4$	237,34	100,00	100,01	

Pentachlorid :

	Berechnet		Gefunden VIII.	Gefunden IX.
Mo	95,86	35,15	35,24	35,05
Cl_5	176,85	64,85	64,79	64,83
$MoCl_5$	272,71	100,00	100,03	99,88.

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen läfst wenig zu wünschen übrig und berechtigt uns zu der Folgerung, dafs der für das Atomgewicht des Molybdäns berechnete Zahlenwerth sehr nahezu richtig ist. Sein Fehler dürfte 2 bis 3 Tausendtheile seines Werthes nicht übersteigen. Auch die Uebereinstimmung mit den früheren zuverlässigeren Atomgewichtsbestimmungen ist sehr zufriedenstellend.

Dumas *) fand durch Reduction der Molybdänsäure :

Mo : O = 5,993 : 1,

woraus für H = 1 und O = 15,96 sich

Mo = 95,65 ergiebt.

Debray **) erhielt durch Reduction der Molybdänsäure durch Wasserstoff unter Berücksichtigung des bei dieser Operation verflüchtigten Antheiles der Säure :

aus 5,514, 7,910, 9,031 zusammen 22,455 Grm. Molybdänsäure
3,667, 5,265, 6,015 zusammen 14,947 Grm. Molybdän.

Er berechnet hieraus für O = 8 :

Mo = 48,03, 48,04, 47,84, woraus für O = 15,96 sich
Mo = 95,82, 95,84, 95,44

ergeben würde.

Es mufs indessen hier ein Irrthum obwalten; denn aus den angegebenen Gewichten folgen nicht obige Zahlen, sondern für O = 8 :

Mo = 47,65, 47,77, 47,87 und für O = 15,96 :
Mo = 95,06, 95,31, 95,49

und aus dem Gesammtgewichte der angewandten Säure und des erhaltenen Metalles :

Mo = 95,32.

Durch die Synthese des Silbermolybdats giebt Debray an gefunden zu haben, dafs :

5,510 und 7,236 Grm. Molybdänsäureanhydrid
7,657 und 10,847 Grm. Silber

*) A. a. O.
**) Daselbst.

aus überschüssigem ammoniakalischem Nitrate aufnahmen. Aber auch diese Zahlen enthalten Fehler. Debray berechnet aus ihnen, wahrscheinlich für Ag = 108 oder = 107,93 (nach Stas, wenn O = 16), das alte Atomgewicht des Molybdäns zu :

Mo = 48,00 und 47,98,

während aus obigen Angaben die erste dieser Zahlen ganz anders, die zweite sehr wenig gröfser sich ergiebt. Nehmen wir an, es sei nur die Angabe der obigen experimentellen Daten durch Druckfehler entstellt, die von Debray berechneten Atomgewichte aber richtig angegeben, so folgt für Ag = 107,66 :

Mo = 95,70 und 95,66,

also sehr nahe dieselbe Zahl, welche Dumas und Debray aus ihren Reductionsversuchen berechneten und welche sich auch aus den in der vorstehenden Arbeit angegebenen Analysen ergiebt.

Es führen also vier verschiedene, von einander ganz unabhängige Wege zu gut übereinstimmenden Werthen für das Atomgewicht des Molybdäns, welche von 95,6 bis 95,8 etwa schwanken. Erwägt man, dafs die meisten der angewandten Methoden das Atomgewicht wahrscheinlich eher zu klein als zu grofs ergeben werden, so darf man für H = 1 und O = 15,96 den Werth :

Mo = 95,8

als der Wahrheit sehr nahe kommend ansehen. Derselbe ist sehr nahe das Sechsfache vom Atomgewichte des Sauerstoffs.

Die früher bis zu Dumas' Arbeit allgemein und auch später noch vielfach angenommene Zahl 92 erweist sich jetzt unzweifelhaft als ganz fehlerhaft. Abgesehen von der Mangelhaftigkeit der älteren Untersuchungsmethoden, war diese Zahl Mo = 92 auch darum unwahrscheinlich, weil nach ihr das Molybdän in der Reihe der Atomgewichte dem Niob, Nb = 94,

vorhergehen müfste, während es nach der natürlichen Reihenfolge der Elemente ihm folgen mufs, wie das Chrom auf das Vanadin und das Wolfram auf das Tantal folgt. Gegen die ihm verwandten Elemente Cr und W zeigt das Mo dieselben Differenzen, die sich auch in Familien mit Atomgewichten ähnlicher Gröfse finden, z. B.:

V =	51,2	Cr =	52,4	Cu =	63,3
Diff. =	43		43,2		44,4
Nb =	94	Mo =	95,6	Ag =	107,7
Diff. =	88		88,4		88,5
Ta =	182	W =	184,0	Au =	196,2.

Das Atomgewicht des Molybdäns darf jetzt als eines der besser bestimmten Atomgewichte angesehen werden, wofür es nicht gelten konnte, so lange es nur auf dem einzigen Wege der Reduction der Molybdänsäure bestimmt worden war.

Carlsruhe, Laboratorium des Polytechnikums.

Ueber Chromdioxyd;

von *E. Hintz*, Stud. der Chemie.

(Eingelaufen den 26. Juli 1873.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe.)

Als Preisaufgabe des polytechnischen Vereins zu Carlsruhe wurde auf Vorschlag des Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer folgende Aufgabe gestellt :

„Es sollen die verschiedenen zum Theil sich widersprechenden Angaben über Darstellung und Eigenschaften des braunen Chromoxydes (CrO_2) geprüft und das Verhalten dieses Stoffes gegen trockenes Chlor und trockene Salzsäure (eventuell auch gegen andere Verbindungen) experimentell untersucht werden.“

Es lag die Vermuthung zu Grunde, dafs das Chromdioxyd bei Einwirkung von Chlor sich dem Molybdändioxyde (Gmelin, Handbuch der Chemie 1853, II, 501) analog verhalten würde, wie überhaupt zwischen Chrom und Molybdän zahlreiche Analogieen stattfinden.

Die Durchführung der Arbeit geschah unter Leitung des Herrn Prof. Dr. L. Meyer und bin ich demselben für seine gütige Anweisung zu grofsem Danke verpflichtet.

Der Aufgabe gemäfs wurden zuerst die verschiedenen Darstellungsarten des braunen Chromoxyds (CrO_2) einer Prüfung unterzogen, und erhielt man dabei folgende Resultate :

1. Dargestellt aus salpetersaurem Chromoxyd nach den Angaben von Vauquelin und Brandenburg (Gmelin, Handbuch der Chemie 1853, II, 546).

Salpetersaures Chromoxyd erhitzt man bis zur gänzlichen Zersetzung der Salpetersäure, feuchtet die Masse mit Salpeter-

säure an und verjagt diese wieder durch Erhitzen, jedoch nie bis ganz zum Glühen.

Das so erhaltene Product wurde durch Glühen im Platintiegel in Cr_2O_3 übergeführt.

0,5077 Grm. gaben 0,4735 Cr_2O_3.

Die gröfsere oder geringere Reinheit des Productes läfst sich am leichtesten und übersichtlichsten beurtheilen, wenn man berechnet, wie viel von demselben erforderlich ist, um die durch die Formel Cr_2O_3 dargestellte Menge grünen Oxydes durch Erhitzen zu erzeugen, und diese Menge mit der durch die Formel CrO_2 ausgedrückten vergleicht.

Für Cr = 52,4 und O = 15,96 ist Cr_2O_3 = 152,68; man hat daher die Proportion 152,68 : 0,4735 = x : 0,5077, woraus x = 163,7, während Cr_2O_4 = 168,64 ist.

Die Gewichtsabnahme war also zu gering für CrO_2, das erhaltene Oxyd also zu arm an Sauerstoff. Es scheint mindestens sehr schwierig, auf diesem Wege ein reines CrO_2 zu erhalten.

2. Aus grünem Chromoxydhydrat und wässeriger Chromsäure.

Die beiden Substanzen in dem Verhältnifs, welches die Gleichung

$$Cr_2H_6O_6 + CrO_3 = 3\,CrO_2 + 3\,H_2O$$

anzeigt, abgewogen, mit Wasser versetzt, wurden vorsichtig zur Trockne verdampft und gaben braunes Chromoxydhydrat, das nach E. Kopp (Chem. News **11**, 16) lufttrocken die Zusammensetzung $CrO_2 + 2\,H_2O$ oder CrO_4H_4 hat und nach A. Vogel (Journal für praktische Chemie **77**, 482) bei 100° getrocknet $CrO_2 + H_2O$ oder CrO_3H_2 ist.

3. Durch Erhitzen der Chromsäure.

Nach Döbereiner (Gmelin, Handb. der Chemie 1853, **2**, 546) geht Chromsäure durch Erhitzen zunächst in Dioxyd über, das, weiter erhitzt, sich ein grünes Sesquioxyd ver-

wandelt. Es wurde daher versucht, jenes durch Erhitzen der Chromsäure darzustellen.

Aus den hierbei erhaltenen Verbindungen sublimirte bei höherer Temperatur stets etwas Chromsäure.

0,7790 Grm. verwandelten sich in 0,6085 Cr_2O_3; hieraus berechnet sich 195,4 in der Art wie oben angegeben.

Bei Einwirkung gesteigerter Hitze ergab sich ein Product, von dem

1,0340 Grm. in 0,8418 Cr_2O_3 übergingen: es resultirt dann 187,5.

Die zur Analyse angewandten Substanzen enthielten somit wahrscheinlich noch Chromsäure.

4) Durch Erhitzen des grünen Chromoxydhydrats CrO_3H_3 an der Luft.

Es wurde in einer Röhre ausgebreitet und mittelst eines Aspirators Luft darüber gezogen, während das Oxyd erhitzt wurde. Die erhaltene Masse war noch wasserhaltig.

0,5855 Grm. gaben 0,5190 Cr_2O_3; danach berechnet sich die Zahl 172,2.

Dieselbe wurde unter gleichen Umständen noch länger erhitzt, dann verwandelten sich

0,4790 Grm. in 0,4497 Cr_2O_3, entsprechend der Verhältnifszahl 162,6.

Grünes Chromoxydhydrat längere Zeit bei 200^0 getrocknet gab folgende Resultate :

Aus 0,6235 Grm. bekam man 0,5415 Cr_2O_3, woraus sich 175,8 berechnet. Diese Zahl stimmt ungefähr auf die Formel $Cr_4O_9H_6$.

5) Durch Einleiten von Stickoxyd in eine mäfsig verdünnte Lösung von saurem chromsaurem Kali. (Schweitzer, Journal für praktische Chemie **89**, 269.)

Erwärmen befördert die Bildung des Niederschlages. Durch längeres Erwärmen der nach dem Einleiten abfiltrirten Flüssigkeit erhält man noch weitere Ausbeute. Das Product, das diese Darstellungsmethode liefert, ist aber kein Anhydrid, sondern braunes Chromoxydhydrat. Dasselbe wurde mit Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser nur

noch freie Chromsäure enthielt (aus dem sich etwas zersetzenden braunen Hydrat herrührend); dann verdrängte man das Wasser durch Alkohol. Dieses braune Chromoxydhydrat wurde nun bei bestimmten Temperaturen getrocknet. Es giebt aufserordentlich langsam sein Wasser ab, und ist bei einer Portion von wenig Grammen wochenlanges Trocknen nöthig, um constantes Gewicht zu bekommen.

a. Bei 200° getrocknet.

0,5445 Grm. gingen in 0,4710 Cr_2O_3 über; hieraus resultirt 176,5, was auch annähernd auf die Formel $Cr_4O_9H_2$ stimmt, gerade wie die durch Trocknen des grünen Chromoxydhydrats bei 200° erhaltene Verbindung.

b. Bei 300° getrocknet.

0,9760 Grm. gaben 0,9150 Cr_2O_3; man findet dann 162,8, also ein zu wenig Sauerstoff enthaltendes Product.

c. Bei 250° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0,355 Grm. verwandelten sich durch Glühen in 0,320 Cr_2O_3, woraus sich die Zahl 169,3 berechnet, statt 168,6. Diese Substanz hatte also sehr annähernd die Zusammensetzung CrO_2.

Braunes Chromoxydhydrat wurde ferner nach den Angaben von E. Kopp (Chem. News **11**, 16) durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron auf saures chromsaures Kali in der Wärme dargestellt und wie oben angegeben ausgewaschen. Es scheint jedoch je nach der bei der Darstellung angewandten Temperatur und Concentration der Lösungen auch bisweilen Chromoxyd mit niederzufallen, da nicht immer gleich gute Resultate erzielt wurden.

Bei 200° getrocknet gaben

0,3765 Grm. 0,3260 Cr_2O_3, wofür man die Verhältnifszahl 176,3 bekommt, auf die Formel $Cr_4O_9H_2$ nahezu stimmend, gerade wie Chromoxydhydrat und das Schweitzer'sche braune Hydrat bei 200° getrocknet.

6) Nach den Angaben von Schiff durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Chromoxydhydrat oder violettes Chromchlorid, sowie durch Erhitzen eines Gemenges von Oxalsäure,

saurem chromsaurem Kali und Salpetersäure (diese Annalen **120**, 207) gelang es nicht, die Verbindung darzustellen.

Es scheint hiernach, dafs man nach den bisher bekannten Darstellungsarten das reinste braune Chromoxyd bekommt, wenn man das dazu gehörige Hydrat nach der Schweitzer-schen Methode darstellt und dieses bei 250° bis zum constanten Gewicht trocknet. Man erhielt bei der Analyse eine etwas zu grofse Verhältnifszahl; es mag diefs jedoch wohl daher kommen, dafs sich beim Auswaschen ein kleiner Theil des braunen Chromoxydhydrats in grünes umsetzte und beim Glühen stets, wenn auch in nur sehr geringer Menge, flüchtige Zersetzungsproducte, die Chrom enthielten, wegsublimirten.

Das Anhydrid ist ein schön tiefschwarzes, sehr hygroscopisches Pulver, das Hydrat dunkelrothbraun, welche Farbe Vauquelin dem Anhydrid zuschreibt.

Bei der Einwirkung von Chlor und von Salzsäuregas auf das schwarze Chromoxyd (CrO_2) wurde die Temperatur bis 250° langsam gesteigert.

Beide Versuche wurden in derselben Art folgendermafsen ausgeführt :

Durch den Tubulus einer Retorte, in der sich schwarzes Chromoxyd befand, ging das Zuleitungsrohr bis in die Nähe des Bodens; in dem Zuleitungsrohr steckte, so dafs es unten herausragte, ein Thermometer. Die flüchtigen Zersetzungsproducte gingen zuerst durch eine Vorlage, dann durch ein gut gekühltes U-förmiges Rohr.

Chlor wirkte nur spurweise ein im Vergleich zu der angewandten Substanz. Es bildete sich in der Retorte und Vorlage eine geringe Menge Chrom-Chlorochromat (Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1870, 339) $Cr_3O_6Cl_2$, wahrscheinlich aus zuerst entstandenem Chromoxychlorid CrO_2Cl_2, das sich

bei der angewandten Temperatur in ersteres umsetzte. Da verschiedene der zum Versuche benutzten Substanzen grünes Chromoxyd enthielten, so liefs man direct Chlor auf grünes Chromoxydhydrat einwirken. Das Chromoxydhydrat färbte sich beim Erwärmen dunkel, jedoch Chromoxychlorid bildete sich dabei nur sehr spurweise.

Bei der Einwirkung von gasförmiger trockener Salzsäure auf das schwarze Oxyd entstand zuerst Wasser, Chlor und grünes Chromoxyd, dann durch Zersetzung des grünen Chromoxyds etwas violettes Chromchlorid.

Phosphorperchlorid wirkt auch kaum auf das schwarze Chromoxyd ein.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs das schwarze Chromdioxyd ein aufserordentlich indifferenter Körper ist und sich dadurch von dem entsprechenden Molybdänoxyd sehr wesentlich unterscheidet. Ob es als ein einfaches Superoxyd CrO_2 oder als ein basisches Chromat der Chromsäure $Cr_2O_2CrO_4 = Cr_2O_3, CrO_3$ angesehen werden mufs, läfst sich aus den angestellten Versuchen nicht entscheiden.

Carlsruhe, Laboratorium des Polytechnikums. Juli 1873.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

(Eingelaufen den 4. August 1878.)

85) Ueber die Sulfoorthotoluidinsäure;

von *F. Gerver.*

Ueber die Sulfanilsäure liegt eine ausführliche Untersuchung von Schmitt *) vor, während über die gleich zusammengesetzte, bei Reduction der Sulfonitrobenzolsäure sich bildende Säure nur einzelne Beobachtungen **) veröffentlicht sind, die jedoch mit Sicherheit ihre Verschiedenheit von der Sulfanilsäure erkennen lassen.

Unsere Kenntnisse der Säuren, die bei Einwirkung der Schwefelsäure auf die verschiedenen Modificationen des Toluidins ***) sich bilden, sind ebenfalls sehr lückenhaft und dasselbe gilt von den Sulfamidosäuren †), die bei Reduction der Sulfonitrotoluolsäuren entstehen. Zur Aufklärung der hier vorliegenden interessanten Isomerieen werden im hiesigen Laboratorium einige Arbeiten ausgeführt, von welchen ich die Untersuchung der Sulfoorthotoluidinsäure übernommen habe.

---

*) Diese Annalen **120**, 164.

) Vgl. Schmitt, l. c.; Armstrong, Zeitschrift für Chemie 1871, 321; Rose, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5, 41.

***) Vgl. Sell, diese Annalen **126**, 155; Malyscheff, Zeitschrift für Chemie 1869, 212; Engelhardt und Latschinoff, daselbst 1869, 619; Buff, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 769.

†) Vgl. Beck, Zeitschrift für Chemie 1869, 211; Beilstein und Kuhlberg, diese Annalen **155**, 11, 21, 28; Ascher, diese Annalen **161**, 1.

Das angewandte Orthotoluidin (Pseudotoluidin) war ein Geschenk des Herrn Dr. Martius. Es enthielt noch geringe Mengen Anilin und Paratoluidin, welche durch Umwandlung der Basen in die oxalsauren Salze und häufiges Umkrystallisiren entfernt wurden. Das reine Orthotoluidin siedete bei 198 bis 200°, zeigte die von Rosenstiehl *) angegebenen charakteristischen Reactionen und lieferte eine in weifsen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung, die bei 108° schmolz; Beilstein und Kuhlberg**) beobachteten den Schmelzpunkt 107°.

Zur Darstellung der Sulfosäure wurden 30 Grm. Orthotoluidin mit 60 Grm. stark rauchender Schwefelsäure ***) mehrere Stunden in Porcellanschalen auf 160 bis 180° erhitzt, bis die während der ganzen Dauer der Operation beobachtete geringe Entwickelung von schwefliger Säure sich merklich steigerte. Wird zu stark erhitzt, so verkohlt die ganze Masse unter stürmischer Entwickelung schwefliger Säure; dasselbe tritt leicht ein, wenn gröfsere Quantitäten als oben angegeben auf einmal verarbeitet werden. Nach beendeter Einwirkung war ein schwarzer mit kleinen Krystallen durchsetzter Syrup entstanden, der in Wasser gelöst, zur Entfernung der Schwefelsäure mit Baryumcarbonat digerirt und dann nach Zusatz von Barythydrat so lange destillirt wurde, als noch Toluidin mit den Wasserdämpfen überging. Aus dem Destillationsrückstande endlich wurde das Baryum durch die genau hinreichende Menge Schwefelsäure ausgefällt und die filtrirte Flüssigkeit, welche durch die Behandlung mit Baryt schon sehr entfärbt worden

*) Ann. chem. phys. (1872), **26**, 189.

) Diese Annalen **156, 77.

***) Die rauchende Schwefelsäure des Handels zeigte sich so stark mit Glaubersalz verunreinigt, dafs nach Abdestilliren des Anhydrids der Rückstand beim Stehen an der Luft krystallinisch erstarrte. Die zu vorstehenden Versuchen angewandte rauchende Säure wurde durch Einleiten des Anhydrids in reine destillirte Schwefelsäure dargestellt.

war, durch Eindampfen concentrirt. Es schieden sich zuerst ziemlich schwer lösliche Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle vollkommen rein waren; aus der letzten Mutterlauge setzten sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure undeutliche warzenförmige Krystalle von gleicher Zusammensetzung ab.

Es wurden noch einige Versuche angestellt um zu ermitteln, welchen Einflufs die Dauer der Erhitzung mit Schwefelsäure oder die bei dieser Operation eingehaltene Temperatur auf die Bildung gröfserer Mengen der einen oder anderen Verbindung ausübe.

30 Grm. Orthotoluidin wurden mit 60 Grm. rauchender Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde auf 170 bis 180°, dann noch $^1/_4$ Stunde bis auf 220° erhitzt, bei welcher Temperatur die Anzeichen der stürmischen Gasentwickelung sich einstellten; es resultirten 13,5 Grm. der schwer löslichen und 2,5 der leicht löslichen Säure.

Orthotoluidin und rauchende Schwefelsäure in demselben Verhältnifs 4 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt lieferten 14,8 Grm. der schwer löslichen und 4,5 der leicht löslichen Säure.

Von der leicht löslichen Säure wurde im Ganzen nur so wenig erhalten, dafs eine gründliche Untersuchung mit ihr nicht angestellt werden konnte. Das was über sie ermittelt ist soll am Ende dieser Abhandlung erwähnt werden und wende ich mich zunächst zur Beschreibung der schwer löslichen

Sulfo-Orthotoluidinsäure, $C_7H_6NH_2SO_3H, H_2O$. — Gelbliche schief rhombische Tafeln oder Säulen, die beim Stehen an der Luft und über Schwefelsäure einen Theil des Krystallwassers, bei 120° es vollständig verlieren und zu einem gelblichweifsen Pulver zerfallen; sie ertragen ziemlich hohe Temperatur und zersetzen sich ohne vorher zu schmelzen unter Entwickelung schwefliger Säure.

100 Theile Wasser lösen bei 17,5° 6,468 Theile, 100 Theile Weingeist (70 pC.) bei derselben Temperatur 2,105 Theile der krystallisirten Säure.

In heifsem Wasser ist sie leicht, in absolutem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform nicht löslich.

1. 1,805 Grm. der lufttrockenen Säure verloren bei 120° 0,111 Wasser.
2. 0,172 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,282 Kohlensäure und 0,077 Wasser.
3. 0,279 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,456 Kohlensäure und 0,125 Wasser.
4. 0,314 Grm. bei 120° getrocknet mit rauchender Salpetersäure auf 200° erhitzt 0,398 schwefelsaures Baryum.
5. 0,267 Grm. bei 120° getrocknet, ebenso behandelt 0,335 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet nach der Formel $C_7H_9NSO_3$		Gefunden			
			2.	3.	4.	5.
C	84	44,9	44,7	44,6	—	—
H	9	4,8	4,9	4,9	—	—
N	14	7,5	—	—	—	—
S	32	17,1	—	—	17,4	17,2
O	48	25,7	—	—	—	—
	187	100,0.				

$C_7H_9NSO_3, H_2O$	Berechnet	Gefunden 1.
Krystallwasser	8,78	8,5

Die Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes leicht löslich in Wasser.

Kaliumsalz, $C_7H_8NSO_3K, {}^1/_2 H_2O$. — Aus der Lösung in verdünntem Weingeist in atlasglänzenden Krystallen anschiefsend, leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist; verliert bei 120° 4,71 pC. Krystallwasser und verträgt 180° ohne Zersetzung.

0,405 Grm. des trockenen Salzes lieferten 0,158 schwefelsaures Kalium = 17,51 pC. K.

Die Formel $C_7H_8NSO_3K$ verlangt 17,37 pC. K.

Natriumsalz, $C_7H_8NSO_3Na, H_2O$. — Federartige Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in verdünntem Weingeist als das Kaliumsalz; verliert bei 120° 7,58 pC. Krystall-

wasser. Das Kalium- und Natriumsalz zeigen Neigung sich zu färben.

Baryumsalz, $(C_7H_8NSO_3)_2Ba, 3\,H_2O$. — Bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung lang gestreckte sechsseitige Säulen, ziemlich leicht in kaltem und warmem Wasser, schwer in kochendem verdünntem Weingeist löslich; wird aus wässeriger Lösung durch absoluten Alkohol gefällt. Das Krystallwasser entweicht zum Theil schon beim Stehen über Schwefelsäure, vollständig bei 120°, dabei werden die Krystalle undurchsichtig und nehmen schwach gelbliche Farbe an.

1. 1,904 Grm. lufttrocken verloren bei 120° 0,178 Krystallwasser.
2. 0,299 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,138 schwefelsaures Baryum.
3. 0,220 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,101 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
Krystallwasser	9,58	9,35	—	—
Baryum	26,91	—	27,13	27,02

Bleisalz, $2\,[(C_7H_8NSO_3)_2Pb], 1^1/_2\,H_2O$ (?). — Aus verdünntem Weingeist weifse derbe sechsseitige Säulen, bei 120° 2,4 pC. Krystallwasser (berechnet 2,3 pC.) verlierend, bei 180° sich nicht zersetzend.

Silbersalz, $C_7H_8NSO_3Ag$. — Kleine weifse Blättchen, welche salpetersaures Silber aus der Lösung eines Salzes fällt; löslich in heifsem Wasser unter theilweiser Reduction und Braunfärbung der Flüssigkeit, Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure hindert dieses und aus der Lösung schiefsen dann weifse tafelförmige Krystalle an. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

1. 0,265 Grm. lieferten beim Glühen 0,098 Silber.
2. 0,189 Grm. lieferten 0,092 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
Silber	36,73	36,98	36,63

Die Sulfotoluidinsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure und zersetzt sich beim starken Erhitzen der Lösung unter Entwickelung schwefliger Säure.

Bei Destillation der Säure mit Kalihydrat geht Orthotoluidin über, der Rückstand enthält neben Schwefelsäure nur Spuren schwefliger Säure.

Brom zur wässerigen Lösung der Säure gefügt bringt sogleich einen Niederschlag von Tribromtoluidin hervor und gelöst bleibt neben Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure zweifach-gebromte Sulfotoluidinsäure.

Salpetrige Säure in die wässerige Lösung der Sulfotoluidinsäure geleitet bewirkt Zersetzung unter Erwärmung und Stickgasentwickelung; wird dagegen zu der in starkem Alkohol suspendirten und mit Eis gekühlten Säure die salpetrige Säure geleitet, so entsteht ohne Stickgasentwickelung eine Diazoverbindung.

Die Zersetzung mit *Brom* liefert immer dieselben Producte, einerlei ob dieses in geringer Menge oder im Ueberschufs zugesetzt wird, nur dafs im ersten Falle ein Theil der Sulfotoluidinsäure unzersetzt bleibt.

Das *Tribromorthotoluidin*, $C_7H_6Br_3N$, welches sich sogleich auf Zusatz von Brom abscheidet, wird am leichtesten durch Destillation mit Wasserdämpfen und darauf folgendem Umkrystallisiren aus heifsem verdünntem Weingeist gereinigt. Es setzt sich aus Weingeist oder Aether in schönen weifsen atlasglänzenden nadelförmigen Krystallen ab, die bei sehr vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren und dann in zolllangen blendend weifsen Krystallnadeln gewonnen werden können, bei raschem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung schmelzen und reichlich Bromwasserstoff entwickeln, bei 112° schmelzen und bei 98 bis 99° wieder erstarren; mit Säuren gehen sie keine Verbindung ein. Bei Behandlung der weingeistigen Lösung

mit Natriumamalgam wird alles Brom in Bromnatrium verwandelt und dieses Verhalten wurde zur Brombestimmung benutzt:

1. 0,370 Grm. lieferten 0,605 Bromsilber.
2. 0,308 Grm. lieferten 0,506 Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Brom	69,77	69,58	69,90

Zur Vergleichung wurde auch Tribromtoluidin aus reinem Orthotoluidin dargestellt, indem zur abgekühlten schwach weingeistigen Lösung desselben allmälig 3 Mol. Brom gefügt wurden. Der durch Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigte Niederschlag lieferte bei der Analyse 69,96 pC. Br, war also reines Tribromtoluidin, auch in der Krystallform und in den Löslichkeitsverhältnissen konnte keine Verschiedenheit von dem aus der Sulfotoluidinsäure mit Brom gefällten Tribromtoluidin bemerkt werden; der Schmelzpunkt lag jedoch bei 105 bis 106° und konnte durch Sublimiren, Umkrystallisiren u. s. w. nicht auf 112° gebracht werden.

Ich will hier noch einen Versuch anführen, den ich mit Rücksicht auf die Angaben Wroblewsky's *) angestellt habe. Zu einer abgekühlten schwach weingeistigen Lösung des Orthotoluidins wurde 1 Mol. Brom gefügt, der bald sich absetzende Niederschlag nach Zusatz von mehr Wasser abfiltrirt, dann durch Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt. Er krystallisirte in feinen weifsen Nadeln, die bei 85 bis 89° schmolzen und der Brombestimmung zufolge ein Gemenge von Di- und Tribromtoluidin waren.

Die Dibromverbindung löste sich nicht in Säuren, besafs also eben so wenig basische Eigenschaften, wie das von Wroblewsky untersuchte Dibrom-Paratoluidin. Die wäs-

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 460.

serige Flüssigkeit, welche vom Di- und Tribromtoluidin abfiltrirt worden war, enthielt noch Bromtoluidin und unverändertes Toluidin; das Gemenge dieser Basen läfst sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen, bei der Destillation für sich tritt jedoch bei 250° plötzlich Zersetzung ein.

Dibrom-Sulfoorthotoluidinsäure, $C_7H_4Br_2NH_2SO_3H$, H_2O. — Die mit Brom behandelte Lösung der Sulfotoluidinsäure, aus welcher das Tribromtoluidin entfernt war, wurde mit kohlensaurem Baryum digerirt und die vom schwefelsauren Baryum filtrirte Flüssigkeit concentrirt. Es setzten sich feine nadelförmige Krystalle von dibromsulfotoluidinsaurem Baryum ab und die abfiltrirte Mutterlauge lieferte nach Zusatz von absolutem Alkohol Brombaryum und, wenn die zur vollständigen Zersetzung genügende Menge Brom nicht angewandt worden war, auch noch Krystalle von sulfotoluidinsaurem Baryum. Das Baryumsalz der gebromten Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Filtrat concentrirt und die sich abscheidenden Krystalle der freien Säure aus Weingeist umkrystallisirt. Bei langsamem Verdunsten der weingeistigen Lösung krystallisirt die Säure in schönen langen weifsen Nadeln, die über Schwefelsäure theilweise, bei 120° vollständig das Krystallwasser verlieren und zu einem weifsen Pulver zerfallen; noch stärker erhitzt zersetzt sie sich ohne vorher zu schmelzen und hinterläfst eine schwer verbrennliche Kohle. In Wasser und Weingeist ist sie in der Siedhitze leicht, in der Kälte schwer, in Aether und Chloroform nicht löslich.

1. 1,292 Grm. der Säure lufttrocken verloren bei 120° 0,062 Wasser.
2. 0,369 Grm. der Säure bei 120° getrocknet lieferten 0,331 Kohlensäure und 0,073 Wasser.
3. 0,216 Grm. der Säure bei 120° getrocknet lieferten mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt 0,141 schwefelsaures Baryum.
4. 0,306 Grm. der Säure bei 120° getrocknet, ebenso behandelt, 0,204 schwefelsaures Baryum.

5. 0,187 Grm. der Säure bei 120° getrocknet, ebenso behandelt, 0,204 Bromsilber.

6. 0,293 Grm. der Säure bei 120° getrocknet, ebenso behandelt, 0,319 Bromsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_7H_7Br_2NSO_3$, H_2O	Gefunden
Krystallwasser	4,96	4,80

Berechnet nach der Formel $C_7H_7Br_2NSO_3$			Gefunden				
			2.	3.	4.	5.	6.
C	84	24,35	24,44	—	—	—	—
H	7	2,03	2,19	—	—	—	—
Br	160	46,38	—	—	—	46,42	46,32
N	14	4,06	—	—	—	—	—
S	32	9,27	—	8,96	9,15	—	—
O	48	13,91	—	—	—	—	—
	345	100,00.					

Ihre Salze krystallisiren gut und sind schwerer löslich als die entsprechenden der Sulfotoluidinsäure.

Baryumsalz, $(C_7H_6Br_2NSO_3)_2Ba$, 4 H_2O. — Lange weifse Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren.

1. 1,560 Grm. Salz, lufttrocken, lieferten bei 100° 0,126 Krystallwasser.
2. 0,458 Grm. Salz, wasserfrei, lieferten 0,129 schwefelsaures Baryum.
3. 0,314 Grm. Salz, wasserfrei, lieferten 0,088 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
Krystallwasser	8,02	8,07	—	—
Baryum	16,60	—	16,56	16,47

Bleisalz, $(C_7H_6Br_2NSO_3)_2Pb$, 3 H_2O. — Ziemlich schwer lösliche lange Nadeln und Prismen, bei 120° wasserfrei.

1,269 Grm. verloren bei 120° 0,069 Wasser = 5,44 pC. Krystallwasser, berechnet 5,68 pC. Krystallwasser.

Silbersalz. — Weifser, aus Nadeln bestehender Niederschlag, am Lichte sich braun färbend und beim Kochen mit Wasser theilweise reducirt werdend.

Die Dibromsulfotoluidinsäure kann mit concentrirter Kalilauge ohne Zersetzung gekocht werden, aber bei der Destil-

lation mit Kalihydrat sublimirt Tribromtoluidin, welches den Schmelzpunkt 112° besitzt. Ganz entsprechend verhält sich nach Beobachtungen Schmitt's die Dibromsulfanilsäure, welche Tribromanilin liefert.

Salpetrige Säure, aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt, in die wässerige Lösung der Sulfotoluidinsäure geleitet, färbt dieselbe braun und unter Erwärmung entweicht Stickgas; nach dem Eindampfen bleibt ein gelber, sehr bitter schmeckender Syrup. Wird die wässerige Lösung während des Einleitens abgekühlt, so zeigen sich dieselben Zersetzungserscheinungen, wenn auch in schwächerem Grade.

Wird aber die salpetrige Säure in mit Eis gekühlten Alkohol (95 pC.), in welchem die entwässerte und sehr fein zerriebene Sulfotoluidinsäure vertheilt ist, eingeleitet, so tritt keine Stickgasentwickelung ein und wenn das gelbliche Pulver weifs geworden und die salpetrige Säure nicht mehr absorbirt wird, so ist die Sulfotoluidinsäure vollständig verwandelt in die

Diazoverbindung, $C_7H_6N_2SO_3$. — Sie wird auf einem Filter mit absolutem Alkohol abgewaschen, zwischen Papier abgeprefst und im Vacuum vor directem Sonnenlichte geschützt getrocknet. Weifse mikroscopische Krystalle, die sich im Sonnenlichte dunkler färben, bei 100° unverändert bleiben, bei 110° und auch beim Daraufschlagen verpuffen, sich nicht in absolutem Alkohol lösen und beim Kochen damit unter gewöhnlichem Druck sich nicht ändern, in Wasser und verdünntem Weingeist sich leicht lösen, aber in dieser Lösung nach kurzer Zeit und besonders rasch beim Erwärmen unter Stickgasentwickelung sich zersetzen; Alkalien und Säuren wirken ebenfalls sogleich zersetzend ein.

Zur Stickstoffbestimmung wurde die Diazoverbindung mit Wasser erhitzt und der sich entwickelnde Stickstoff über Wasser aufgefangen und gemessen.

1. 0,231 Grm. lieferten 28,27 CC. N bei 16,5° und 760,6 MM. Barometerstand.
2. 0,176 Grm. lieferten 21,4 CC. N bei 16° und 760,5 MM. Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Stickstoff	14,14	14,20	14,16

Die aus der Diazoverbindung durch Einwirkung von Alkohol, Bromwasserstoff und Wasser entstehende Sulfotoluolsäure, Sulfobromtoluolsäure und Sulfokresolsäure wurden einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Sulfotoluolsäure, $C_7H_7SO_3H$. — Die Diazoverbindung wurde mit absolutem Alkohol in einem Kölbchen, in dessen Mündung ein zweimal rechtwinkelig gebogenes, in eine 400 MM. hohe Quecksilbersäule eintauchendes Glasrohr befestigt war, so lange gekocht, bis sie sich vollständig gelöst hatte; dieses geschah ziemlich langsam unter Stickgasentwickelung. Der beim Verdunsten der Flüssigkeit bleibende Rückstand wurde in heifsem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und zuerst im Wasserbade, später im Vacuum verdunstet; es blieb ein schwach gefärbter Syrup, der auch nach längerem Stehen nicht krystallisirte. Wegen der geringen Menge der zur Disposition stehenden Säure schien es am gerathensten, nur die Verbindungen darzustellen, welche über ihre Constitution den sichersten Aufschlufs geben können und wurden dazu das Chlorür und Amid gewählt *). Das leicht lösliche Natriumsalz wurde nach vollständigem Trocknen mit Phosphorchlorid in einer Schale zusammengerieben, mit kaltem Wasser gewaschen und der Rückstand nach dem Trocknen in wasserfreiem Aether gelöst. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure blieb ein auch bei längerem Stehen nicht krystallisirendes Chlorür,

*) Vergl. Anna Wolkow, Zeitschrift für Chemie 1870, 321.

welches durch Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak in das Amid verwandelt wurde.

Das *Amid*, $C_7H_7SO_2NH_2$, krystallisirte aus der mit Thierkohle entfärbten heifsen wässerigen Lösung in schönen Prismen, die besonders grofs aus ätherischer Lösung erhalten wurden; ihr Schmelzpunkt lag bei 148°. In Weingeist und Aether-Weingeist waren sie leicht, in reinem Aether weniger löslich.

0,151 Grm. bei 100° getrocknet lieferten nach dem Erhitzen mit Salpetersäure 0,205 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	18,71	18,64

Die von Anna Wolkow untersuchten Amide scheinen nicht identisch mit dem meinigen zu sein, denn das Amid der Orthosäure bildet bei 153° bis 154° schmelzende octaëdrische Krystalle, das der Parasäure bei 137° schmelzende glänzende Blättchen.

Sulfobromtoluolsäure, $C_7H_6BrSO_3H$. — Die fein zerriebene Diazoverbindung wurde mit concentrirter Bromwasserstoffsäure übergossen, nach Beendigung der von selbst eintretenden Reaction im Wasserbade concentrirt und zur vollständigen Vertreibung der Bromwasserstoffsäure mehreremal in Wasser gelöst und im kräftigen Luftstrom wieder eingedampft. Es blieb ein brauner Syrup, der beim Stehen über Schwefelsäure oder Verdunsten der weingeistigen Lösung keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Baryumsalz, $(C_7H_6BrSO_3)_2Ba$, $9H_2O$. — Aus wässeriger Lösung und aus heifsem verdünntem Weingeist scheidet es sich in kleinen weifsen Warzen ab, die selbst unter dem Mikroscop keine bestimmte Krystallform erkennen lassen. Ueber Schwefelsäure entweicht ein Theil des Krystallwassers, die letzten 3 pC. jedoch erst bei 180° bis 200°; Zersetzung tritt bei 250° ein. 100 CC. Wasser lösen bei 17,5° 8,887 Theile

des krystallisirten Salzes; in heifsem verdünnten Weingeist löst es sich vollständig, in absolutem Alkohol nicht auf.

1. 1,584 Grm. lufttrocken verloren bei 200° 0,316 Wasser.
2. 0,414 Grm. getrocknet lieferten 0,395 Kohlensäure und 0,071 Wasser.
3. 0,303 Grm. getrocknet lieferten 0,292 Kohlensäure und 0,055 Wasser.
4. 0,204 Grm. getrocknet lieferten 0,094 schwefelsaures Baryum.
5. 0,880 Grm. getrocknet lieferten 0,169 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet nach der Formel $C_7H_6BrSO_3ba$		Gefunden 2.	3.	4.	5.
C	84	26,37	26,02	26,28	—	—
H	6	1,88	1,91	2,03	—	—
Br	80	25,11	—	—	—	—
S	32	10,04	—	—	—	—
O	48	15,07	—	—	—	—
ba	68,5	21,50	—	—	21,75	21,50
	318,5	100,0.				

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	20,27	19,95.

Das *Bleisalz* konnte nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Das *Kalium-* und *Natriumsalz* waren leicht löslich und krystallisirten sehr schwierig.

Das *Chlorür*, ebenso dargestellt wie das der Sulfotoluolsäure, war ein auf keine Weise zur Krystallisation zu bringender Syrup.

Das *Amid*, $C_7H_6BrSO_2NH_2$, bildete gelblichweifse, nur unter dem Mikroscop erkennbare wetzsteinförmige Krystalle, die bei 156° bis 157° schmolzen, schwer in kaltem, mehr in kochendem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich waren. In kalter weingeistiger Lösung entzieht Natriumamalgam dem Amid das Brom sehr langsam, beim Erwärmen rascher, zugleich entwickelt sich aber Ammoniak.

1. 0,274 Grm. lieferten 0,207 Bromsilber.
2. 0,324 Grm. lieferten 0,324 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet	Gefunden
Brom	32,00	32,15
Schwefel	12,80	12,71

Unter den von Hübner, Retschy, Post, Müller, Ferry beschriebenen Sulfobromtoluolsäuren findet sich keine, welche mit der von mir untersuchten identisch wäre.

Sulfokresolsäure, $C_7H_7OSO_3H$. — Die in Wasser gelöste Diazoverbindung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam und ziemlich gleichmäfsig bis 50°, noch stärker erhitzt tritt stürmische Stickgasentwickelung ein. Beim Verdunsten der Lösung bleibt ein dunkel gefärbter Syrup, der nach dem Entfärben mit Thierkohle im Vacuum zu einem sehr zerfliefslichen Krystallbrei erstarrte. Die Salze krystallisiren schwierig und färben sich leicht.

Baryumsalz, $(C_7H_7OSO_3)_2Ba$, $2^1/_2$ H_2O. — Aus wässeriger Lösung kleine spiefsige Krystalle, aus der Lösung in verdünntem Weingeist atlasglänzende büschelförmig vereinigte Nadeln, die sich am Lichte röthlich färben; bei 120° entweicht das Krystallwasser, bei 150° tritt Zersetzung ein. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, mit basisch essigsaurem Blei in concentrirter Lösung eine geringe Trübung, mit Barytwasser einen amorphen Niederschlag, der sich ziemlich schwer in kochendem Wasser löst und daraus wieder amorph abscheidet.

1. 1,003 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 120° 0,086 Wasser.
2. 0,394 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,472 Kohlensäure und 0,102 Wasser.
3. 0,253 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,304 Kohlensäure und 0,071 Wasser.
4. 0,329 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,151 schwefelsaures Baryum.
5. 0,587 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,266 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet nach der Formel $C_7H_7OSO_2ba$		Gefunden			
			2.	3.	4.	5.
C	84	32,87	32,67	32,77	—	—
H	7	2,74	2,87	3,11	—	—
S	32	12,52	—	—	—	—
O	64	25,04	—	—	—	—
ba	68,5	26,81	—	—	26,9	26,69
	255,5	100,00.				

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	8,09	8,57.

Bleisalz, $(C_7H_7OSO_3)_2Pb, 2^1/_2 H_2O$. — Aus wässeriger Lösung kleine mikroscopische Nadeln, aus verdünntem Weingeist büschelförmig vereinigte Nadeln, sehr hygroscopisch, bei 120° entweicht das Krystallwasser, bei 180° tritt noch keine Zersetzung ein.

1. 1,218 Grm. verloren bei 120° 0,086 Wasser.
2. 0,762 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,393 schwefelsaures Blei.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	7,18	7,06
Blei	35,64	35,26

Auch diese Sulfokresolsäure scheint nur isomer mit den bisher bekannten zu sein, über welche die Untersuchungen von Engelhardt und Latschinoff*) hervorzuheben sind.

Ueber die mit der Sulfo-Orthotoluidinsäure isomerische Säure, welche zugleich mit derselben entsteht, kann ich nur wenige Angaben machen. — Aus der fast zum Syrup eingedampften Mutterlauge setzt sie sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure in Warzen ab, die durch mehrmaliges Lösen in starkem Weingeist und Entfärben der Lösung mit Thierkohle gereinigt, doch nur in schwach gelblich gefärbten Warzen ohne deutlich erkennbare Krystallform gewonnen wurden.

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 616.

Sie enthält Krystallwasser, das bei 120° entweicht, löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist und bildet schwierig krystallisirende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze.

0,226 Grm. bei 120° getrocknet und mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt lieferten 0,285 schwefelsaures Baryum = 17,31 pC. S.

Die Formel $C_7H_8NSO_3H$ verlangt 17,11 pC. S.

Aus der mit Barytwasser neutralisirten Säure fällt *Silberlösung* mikroscopische Nadeln, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen.

0,453 Grm. im Dunkeln getrocknet lieferten beim Glühen 0,167 Silber = 36,86 pC. Ag.

Die Formel $C_7H_8NSO_3Ag$ verlangt 36,73 pC. Ag.

Die wässerige Lösung der Säure wird auf Zusatz von Brom stark getrübt und es entsteht eine gebromte Säure, deren Baryumsalz sehr leicht löslich ist.

Specifische Wärme des Zirkoniums, Siliciums und Bors;

von *W. G. Mixter* und *E. S. Dana.*

(Eingelaufen den 15. August 1873.)

Die Eigenschaft der Zirkonerde, mit Säuren Verbindungen einzugehen, hat längere Zeit Veranlassung gegeben, dieselbe trotz ihrer deutlich ausgesprochenen sauren Eigenschaften als eine Basis von der Zusammensetzung ZrO oder auch wohl Zr_2O_3 zu betrachten. Der Werth des Zirkoniumatoms wird nach der ersteren Formel 22,4, nach der letzteren 33,6 (H = 0,5; O = 8). Erst seit Marignac nachgewiesen hat, dafs die Fluoride des Siliciums, Titans und Zinns mit Zirkoniumfluorid isomorph sind, hat man fast allgemein für die Zirkon-

erde die der Kieselsäure entsprechende Zusammensetzung ZrO_2 und in Uebereinstimmung mit dieser als Werth des Zirkoniumatoms die Zahl 44,8 angenommen.

Es schien uns nicht ohne Interesse, zu untersuchen, in wie weit auch die Atomwärme des Zirkoniums mit dieser Annahme übereinstimmt.

Die zur Beantwortung dieser Frage erforderliche Bestimmung der specifischen Wärme des Zirkoniums haben wir mit dem von Bunsen angegebenen Eiscalorimeter ausgeführt, und zwar mit demselben Instrumente, dessen sich derselbe bei seinen in Poggendorff's Annalen **141**, 1 beschriebenen Versuchen bedient hat. Um uns zunächst mit dem Gebrauche des Instruments vertraut zu machen, wurde die specifische Wärme des gegossenen chemisch reinen Silbers und die des krystallisirten Siliciums bestimmt.

Die Beobachtungselemente zu diesen Bestimmungen finden sich in der folgenden Tabelle I., in der die Buchstabenbeziehung dieselbe ist, wie in der erwähnten Abhandlung. Sämmtlichen Berechnungen liegen die a. a. O. angegebenen Constanten

$$Ww = 14,657$$
$$Wp = 0,4692$$

und die von uns bestimmte Constante Wg = 2,7657 zu Grunde.

Tabelle I.

		Silber	Silicium	Silicium
Gewicht der Substanz	G	4,1415	1,0011	1,0011
Gewicht der Glashülle . . .	Gg	0	0,2014	0,2014
Gewicht der Platinbelastung .	Gp	0	0,4374	0,4374
Erhitzungstemperatur	t	99,3°	99,45°	99,45°
Dauer des Versuchs	$M_{,}-M_0$	40′	20′	45′
Scalengang vor dem Versuch	$\frac{t_0}{M_0}$	+ 0,02	+ 0,236	+ 0,169
Scalengang nach dem Versuch	$\frac{t_{,}}{M_{,}}$	+ 0,163	+ 0,327	+ 0,151
Scalenausschlag	$Q-Q_{,}$	327,5	317,6	317,3
Corrigirter Scalenausschlag . .	T	331,16	323,23	324,5
Specifische Wärme	S	0,05494	0,16995	0,1704

Die aus diesen Versuchen für Silber berechnete Zahl 0,0549 kommt der von Bunsen gefundenen 0,0559 sehr nahe und ist ebenfalls etwas kleiner als der von Regnault gefundene Werth 0,0570.

Für verschiedene Proben des krystallisirten Siliciums fand Regnault Werthe zwischen 0,166 und 0,180.

Um zu sehen in wie weit diese verschiedenen Werthe von Verunreinigungen des angewandten Materials abhängen, haben wir die von uns benutzte Siliciumprobe, welche aus wohlausgebildeten gleichförmigen Krystallen bestand, die keine mechanisch beigemengte Verunreinigung erkennen liefsen, mit Chlorgas aufgeschlossen und analysirt.

Das Silicium wurde aus dem Verluste bestimmt.

Als Zusammensetzung ergab sich :

Silicium	98,7
Eisen	0,6
Zink	0,7
	100,0.

Nimmt man für die specifische Wärme des Eisens den Werth 0,1138 und für die des Zinks 0,0955 an, so findet man aus dem für das unreine Silicium von uns gefundenen Mittelwerth 0,1702, für die specifische Wärme des reinen Siliciums 0,1710 und für die Atomwärme desselben $14{,}2 \times 0{,}171 = 2{,}429$.

Die Abweichung, welche das Silicium von dem Dulong-Petit'schen Gesetz zeigt, hat daher nicht in Verunreinigungen des angewandten Materials, sondern in der specifischen Wärme des Siliciums selbst ihren Grund.

Das zu den folgenden in Tabelle II. zusammengestellten Beobachtungen benutzte krystallisirte Zirkonium enthielt, wie diefs gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, sehr viel Aluminium und etwas Silicium. Es bestand nach einer sorgfältig ausgeführten Analyse aus

Zirconium	54,53
Silicium	5,44
Aluminium	40,36
	100,33.

Die Substanz bildete homogene, quadratliniengrofse, metallglänzende Blätter von graphitähnlichem Ansehen und liefs keine mechanisch beigemengte fremde Körper erkennen.

Tabelle II.

Gewicht der Substanz	G	1,3019	1,3019
Gewicht der Glashülle	Gg	0,1781	0,1781
Erhitzungstemperatur	t	99,7°	99,75°
Dauer des Versuchs	$M_{,}-M_0$	30′	35′
Scalengang vor dem Versuch	$\frac{t_0}{M_0}$	+ 0,137	+ 0,111
Scalengang nach dem Versuch	$\frac{t_{,}}{M_{,}}$	+ 0,18	+ 0,14
Scalenausschlag	$Q-Q_{,}$	294,1	296,2
Corrigirter Scalenausschlag	T	298,85	300,59
Specifische Wärme	S	0,1313	0,1321

Nimmt man die specifische Wärme des Aluminiums zu 0,2143 und die des Siliciums zu 0,1710 an und berechnet man mit Hülfe des von uns gefundenen Mittelwerthes 0,1317 aus der vorstehenden Analyse die dem reinen Zirkonium zukommende specifische Wärme, so erhält man für diese die Zahl 0,6666 und als Atomwärme des Zirkoniums die Zahl 2,986, welche der Atomwärme des Silbers 0,550 × 53,95 = 2,968 sehr nahe kommt. Die Formel ZrO_2 findet daher auch in der specifischen Wärme des Zirkoniums eine Bestätigung.

Das Bor, welches wir zu unseren Versuchen benutzten, zeigte ein homogenes Ansehen und bildete zum gröfsten Theil wohl ausgebildete Krystalle. Es bestand zufolge der damit angestellten Analyse, bei welcher das Bor aus dem Verlust bestimmt war, aus

Bor	90,18
Aluminium	9,82
	100,00.

Tabelle III.

Gewicht der Substanz	G	0,7883	0,7883
Gewicht der Glashülle	Gg	0,1485	0,1485
Gewicht der Platinbelastung	Gp	0	0,4374
Erhitzungstemperatur	t	99,5°	99,5°
Dauer des Versuchs	$M_{\prime} - M_0$	40′	29′
Scalengang vor dem Versuch	$\frac{t_0}{M_0}$	+ 0,11	+ 0,936
Scalengang nach dem Versuch	$\frac{t_{\prime}}{M'}$	+ 0,257	+ 0,913
Scalenausschlag	$Q - Q_{\prime}$	317,7	296,2
Corrigirter Scalenausschlag	T	325,06	347,51
Specifische Wärme	S	0,2472	0,2489

Die in Tabelle III. zusammengestellten Versuche gaben als Mittel aus den beiden Bestimmungen für dieses unreine Bor die specifische Wärme 0,2480.

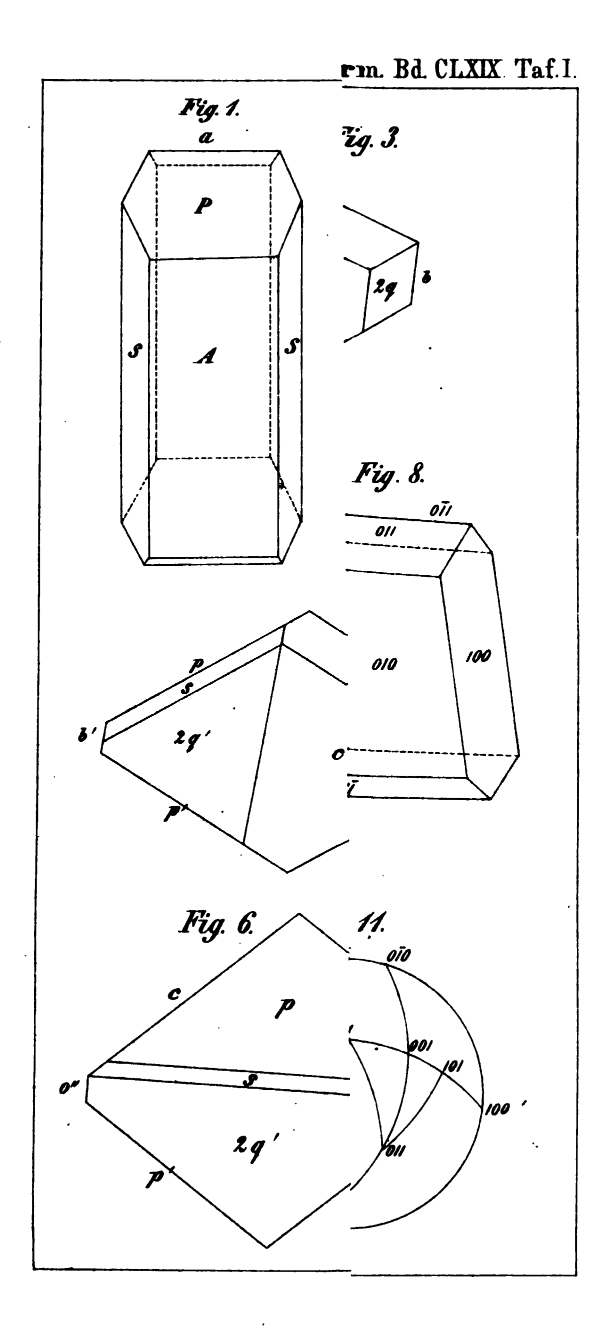
Legt man die Zahl 0,2143 für die specifische Wärme des Aluminiums zu Grunde, so ergiebt sich für das reine Bor die spec. Wärme = 0,2518 und die Atomwärme 10,9 × 0,2518 = 2,745, oder wenn man das Atom des Bors halb so grofs annimmt 1,3725. In Uebereinstimmung mit dem Versuche von Regnault und Kopp ergiebt sich daher auch hier eine erheblich geringere specifische Wärme für das Bor, als die von dem Dulong-Petit'schen Gesetz geforderte.

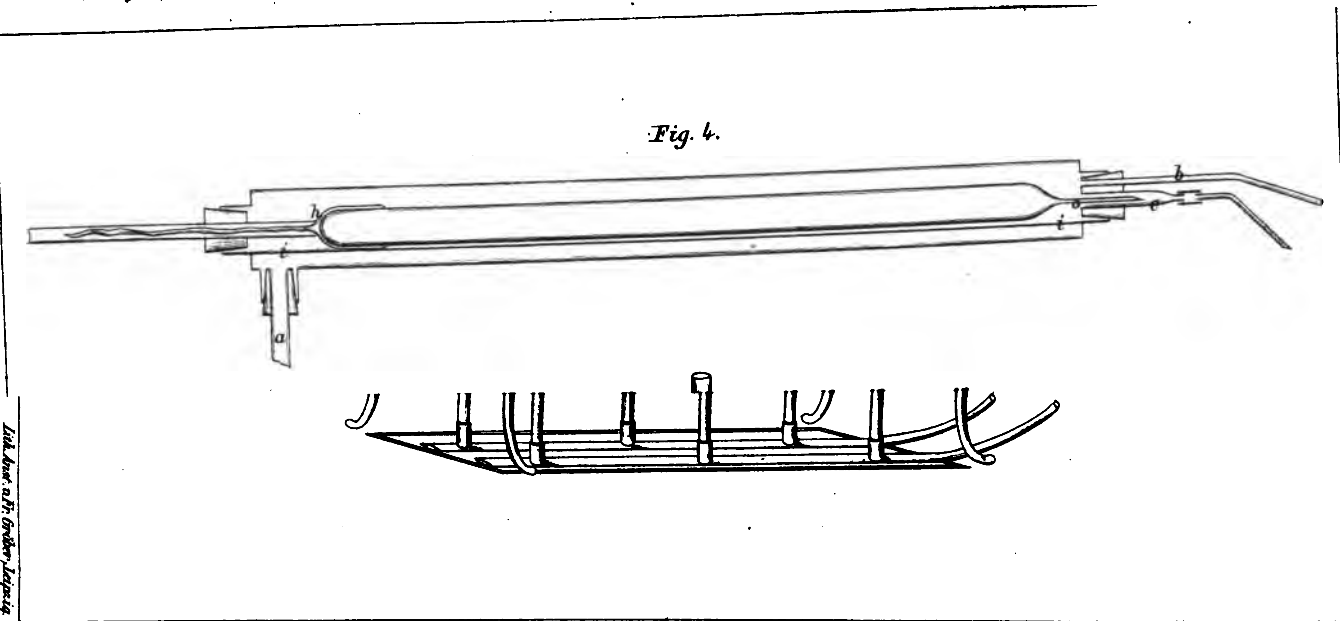
Diese Bestimmungen wurden im Laboratorium von Herrn Geh.-Rath Bunsen ausgeführt, und wir danken Ihm sehr für seine Unterstützung und Theilnahme.

Heidelberg, Juli 1873.

Ausgegeben am 24. October 1873.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

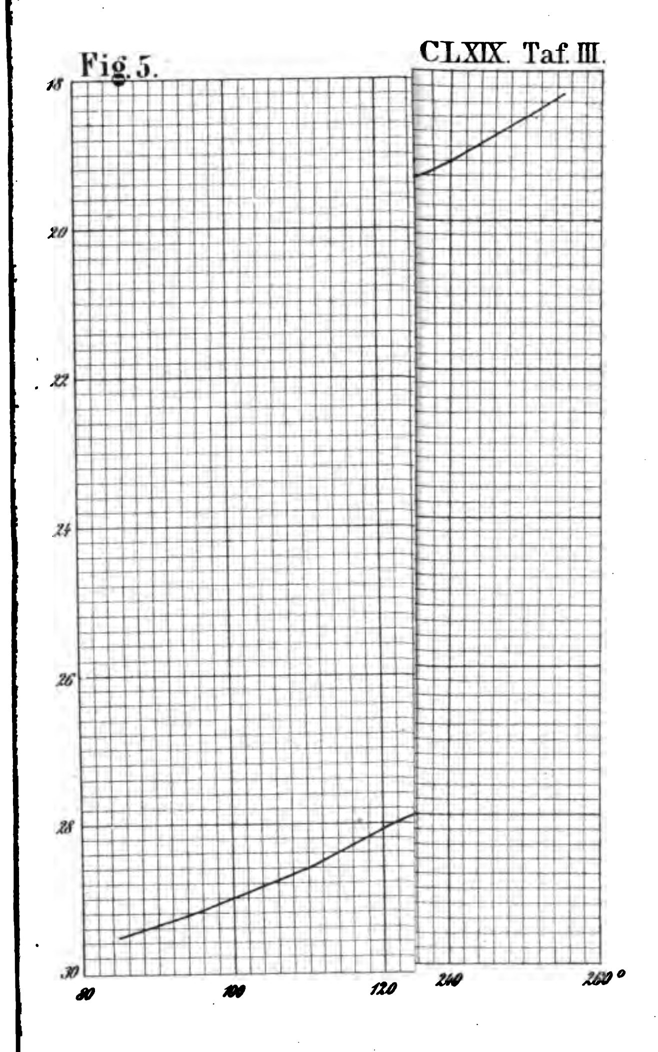

Fig. 1.
a
P
s
A
S
ig. 3.
2q
b
Fig. 8.
01̄1
011
010
100
o
p
s
b'
2q'
p'
Fig. 6.
c
p
o''
s
2q'
p'
11.
01̄0
001
101
100
011



Lith. Anst. v. Fr. Gröber, Leipzig.

CLXIX. Taf. III.

Fig. 5.



JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, HERMANN KOPP,
EMIL ERLENMEYER, JACOB VOLHARD.

BAND 170.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1873.

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, HERMANN KOPP,
EMIL ERLENMEYER, JACOB VOLHARD.

NEUE REIHE. BAND 94.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1873.

Inhaltsanzeige des 170. Bandes.

Erstes und zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

170. Band.

Ueber die Chloride und Oxychloride des Schwefels;

von *A. Michaelis*.

(Hierzu Tafel I.)

In einer früheren Abhandlung *) habe ich die Ansicht vertreten, dafs die Intensitäten der verschiedenen Anziehungsrichtungen eines Atoms von einander verschieden sein können und im Allgemeinen eine Function der Temperatur sein müssen. Hieraus erklärte ich die Existenz der beiden Verbindungen PCl_5 und PCl_3, indem bei letzterer Verbindung der Fall eintreten konnte, dafs die zwei freien Intensitäten des fünfwerthigen Phosphors nicht mehr genügten, die Atome des ihn umgebenden Mediums zu trennen. In einer Atmosphäre von Luft oder Sauerstoff ist diefs in der That bei gewöhnlicher Temperatur der Fall, in einer Atmosphäre von Chlor dagegen wird das Molecul Cl_2 getrennt und es bildet sich Phosphorsuperchlorid PCl_5. In höherer Temperatur nehmen die Intensitäten des Phosphorchlorürs rasch ab, so dafs dann freies Chlor und Phosphorchlorür neben einander existiren können. Ich hielt es nun für wahrscheinlich, dafs in demselben Zustande, in welchem sich das Phosphorchlorür bei höherer Temperatur befindet, manche andere Chlorüre sich

*) Diese Annalen 164, 9.

schon bei gewöhnlicher Temperatur befinden, dafs diese also auch ungesättigte Verbindungen seien, welche bei niedriger Temperatur sich mit Chlor zu einer höheren Chlorstufe vereinigen könnten. Diefs schien mir besonders für den Zweifach-Chlorschwefel SCl_2 wahrscheinlich, indem dieser sich ganz wie eine ungesättigte Verbindung mit anderen Substanzen direct vereinigen läfst, z. B. mit Aethylen die Verbindung $SCl_2{=}C_2H_4$ (Aethylenbichlorosulfid) mit Amylen die Verbindung $SCl_2{=}C_5H_{10}$ (Amylenbichlorosulfid), bildet *). Ich will hier gleich bemerken, dafs es mir in der That gelungen ist, bei niedriger Temperatur eine Verbindung SCl_4 zu erhalten und aus dieser zwei directe Abkömmlinge $SOCl_2$ und $S_2O_3Cl_4$ darzustellen. Weiter habe ich die Dissociation des Vier- und Zweifach-Chlorschwefels untersucht, um diese Verbindungen als chemische Individuen näher zu charakterisiren. Ehe ich jedoch zur Einzelbeschreibung meiner Versuche übergehe, gebe ich eine kurze historische Uebersicht über das schon früher von den Chloriden des Schwefels Bekannte.

Von den Chloriden des Schwefels waren mit Sicherheit bis jetzt zwei bekannt : der sogenannte Halbchlorschwefel S_2Cl_2 und der braune Chlorschwefel SCl_2. Ersterer bildet das beständigere von beiden Chlorüren und wurde daher auch zuerst als chemisches Individuum erkannt. Der Chlorschwefel SCl_2 existirt dagegen nur bei niedriger Temperatur, läfst sich daher nicht unverändert destilliren und wurde deshalb lange Zeit nur für Halbchlorschwefel gehalten, welcher überschüssiges Chlor absorbirt habe. Buchholz und Davy, welche die Chlorverbindungen des Schwefels zuerst analysirten, beschrieben zwei bestimmte Verbindungen, von denen die eine 47,4, die andere 30,0 pC. Schwefel enthalten sollte. Rose **)

*) Guthrie, Chem. soc. Journ. **12**, 109; diese Annalen **123**, 266; Jahresbericht für Chemie 1859, 479.

) Pogg. Ann. **21, 431 und **27**, 107.

erhielt durch längeres Einleiten von Chlor in die erstere Verbindung und nachherige Destillation eine Flüssigkeit, deren Schwefelgehalt 32,5 pC. entsprach, welche Zahl der für SCl_2 berechneten sehr nahe kommt. Rose spricht sich indessen dahin aus, dafs letztere nicht als eine bestimmte chemische Verbindung zu betrachten sei. Dumas*) dagegen nahm die Existenz dieser Verbindung an; sie ist nach seinen Versuchen granatroth; siedet bei 64° und hat eine Dampfdichte = 3,67. Letztere Zahl sprach jedoch nicht zu Gunsten dieser Ansicht, da sie die eines Gemenges von gleichen Volumen S_2Cl_2 Dampf und Chlor repräsentirte (Rechnung 3,56). Millon**) beschrieb dann einen festen Einfach-Chlorschwefel, den er durch langes Hindurchleiten von trockenem Chlorgas durch schon mit Chlor gesättigten Chlorschwefel erhalten haben wollte. Marchand***) bestätigte diese Angabe; nach ihm ist diese feste Verbindung der eigentliche Chlorschwefel SCl_2 (gefunden 30,93 pC. Schwefel) und die flüssige rothe Verbindung nur ein Gemenge. Carius†) zeigte aber, dafs diese feste Substanz nur durch feuchtes, nicht durch trockenes Chlor gebildet wird und wahrscheinlich mit Millon's††) Schwefeloxychlorid $S_2O_3Cl_4$ identisch ist. Dieser Chemiker, sowie später Chevrier, versuchten auch aus dem braunen Chlorschwefel durch fractionirte Destillation unter niederem Druck ein Product von constantem Siedepunkte zu erhalten, aber mit negativem Resultate; es entwich stets Chlorgas und hinterblieb bei 137 bis 138° siedender Chlorschwefel S_2Cl_2,

---

*) Ann. chim. phys. **49**, 204.

) Journ. de pharm. **6, 413.

***) Journal für pract. Chemie **22**, 507.

†) Diese Annalen **106**, 295.

††) Ann. chim. phys. [3] **29**, 237.

Guthrie*) stellte aus dem braunen Chlorschwefel die Verbindungen $SCl_2 = C_2H_4$ und $SCl_2 = C_5H_{10}$ dar und schlofs, dafs in dem braunen Chlorschwefel wirklich eine bestimmte, wenn auch leicht zersetzbare Verbindung SCl_2 enthalten sei. Zuletzt gelang es Hübner und Guerout**), die Existenz der letzteren völlig aufser Zweifel zu stellen. Sie sättigten Chlorschwefel in einer Kältemischung mit Chlor und leiteten dann, während der Chlorschwefel in der Kältemischung verblieb, einen Strom trockener Kohlensäure hindurch. Hierdurch wurde etwa absorbirtes Chlor hinweggenommen und es hinterblieb eine Verbindung, welche genau der Formel SCl_2 entsprach. Diese Versuche wurden von Dalziel und Thorpe***) wiederholt und bestätigt.

Nach der Analogie des Verhaltens von Schwefel und Selen war es zu vermuthen, dafs neben dem Chloride SCl_2 noch eine andere dem Selentetrachlorid entsprechende Verbindung SCl_4 existiren müsse. Diese wurde auch schon von H. Rose†), welcher die übrigen Chlorverbindungen des Schwefels als Gemische von Schwefel mit dieser Chlorstufe auffafste, angenommen. Carius††) suchte dann in einer eingehenden Arbeit die Existenz des Vierfach-Chlorschwefels nachzuweisen, und zwar durch die Umsetzungsproducte des braunen, mit Chlor gesättigten Chlorschwefels mit organischen Verbindungen. Durch möglichst gelinde Einwirkung desselben auf Alkohol erhielt er Salzsäure, schweflige Säure, Chloräthyl und neben überschüssigem Chlorschwefel wenig Chlorthionyl, welches nur durch eine Gemengeanalyse nachgewiesen, nicht

*) Chem. soc. Journ. **12**, 109.

**) Zeitschrift für Chemie 1870, 455.

***) Chem. News **24**, 159.

†) Pogg. Ann. **42**, 517.

††) Diese Annalen **106**, 291.

aber für sich isolirt wurde. Diese Umsetzungen fafste Carius nach den Gleichungen verlaufend auf :

$$SCl_4 + C_2H_5(OH) = HCl + C_2H_5Cl + SOCl_2,$$
$$SOCl_2 + C_2H_5(OH) = HCl + C_2H_5Cl + SO_2.$$

Diese Einwirkung fand nur dann und so lange statt, als der Chlorschwefel S_2Cl_2 überschüssiges Chlor enthielt, indem $3\,SCl_2 = SCl_4 + S_2Cl_2$. Der Halbchlorschwefel wirkte erst bei höherer Temperatur. Die Einwirkung auf Benzoësäure stellte Carius durch die analogen Gleichungen :

$$SCl_4 + C_7H_5O(OH) = HCl + SOCl_2 + C_7H_5O\,.\,Cl,$$
$$SOCl_2 + C_7H_5O(OH) = HCl + SO_2 + C_7H_5O\,.\,Cl$$

dar. Die Verbindung S_2Cl_2 ist nach Ihm das Sulfochlorid SCl_2S des Vierfach-Chlorschwefels, entsprechend dem Thionylchlorür SCl_2O. Diefs wurde dadurch sehr wahrscheinlich, dafs durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Thionylchlorür Chlorschwefel sich bildete :

$$P_2S_5 + 5\,SOCl_2 = P_2O_5 + 5\,SSCl_2.$$

Analysen von diesem Schwefelsulfochlorid, welches bei verschiedenen Temperaturen mit Chlor gesättigt war, ergaben, dafs bei + 20° 67,87 pC. Chlor, bei — 6 bis — 8° 71,67 pC. Chlor darin enthalten waren. Der Gesammtgehalt an Chlor betrug also mehr als der Formel SCl_2 (68,87 pC., und weniger als der Formel SCl_4 (81,61 pC.) entsprach.

Aus diesen Angaben ist zu ersehen, dafs durch die Versuche von Carius die Existenz des Vierfach-Chlorschwefels zwar wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen war. Das bei den Umsetzungen auftretende Thionylchlorür $SOCl_2$, der nächste Abkömmling des Vierfach-Chlorschwefels, war nie in irgend erheblicher Menge erhalten und für sich isolirt worden, und die ganze Umsetzung überhaupt so complicirt, dafs an eine Controle durch Zahlenangaben nicht zu denken war. Um nun diesen Beweis zu führen war zweierlei nöthig : 1) mufste gezeigt werden, dafs der Chlorschwefel in niedriger Temperatur

gerade so viel Chlor aufzunehmen vermag als der Formel SCl_4 entspricht, und 2) dafs diese Verbindung durch doppelte Umsetzung, welche durch Zahlenangaben bewiesen ist, sich als eine wirkliche Verbindung und nicht als ein Gemenge verhält.

Es folgen die Resultate der Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden.

Vierfach-Chlorschwefel.

67,5 Grm. reiner Chlorschwefel S_2Cl_2, welcher durch eine Kältemischung auf — 20 bis — 22° abgekühlt war, wurde mitsammt der Kältemischung auf einer Wage tarirt und dann ein langsamer Strom trockenen Chlors eingeleitet. Nach etwa 4-stündigem Einleiten waren 50,0 Grm. Chlor aufgenommen, also etwa 72,8 pC. Chlor in der Flüssigkeit enthalten. Die Kältemischung wurde nun erneuert, wiederum tarirt und dann nach 6-stündigem Einleiten von Chlor eine Gewichtszunahme von 56 Grm. beobachtet. Bei weiterem Einleiten wurde kein Chlor mehr aufgenommen, im Gegentheil in Folge Verdunstung von Chlorschwefel eine geringe Gewichtsabnahme beobachtet. Dafs ein solches Verdunsten trotz der starken Abkühlung wirklich stattfand, wurde dadurch bewiesen, dafs beim Einleiten des austretenden Chlors in Wasser stets eine (geringe) Schwefelabscheidung zu beobachten war. Es waren also im Ganzen 106,0 Grm. Chlor aufgenommen, eine Menge, welche der zur Bildung von SCl_4 nöthigen 106,5 Grm. sehr nahe kommt. Diese Zahl konnte jedoch als strictes Beweismittel für Vierfach-Chlorschwefel nicht gelten, weil die ganze Operation, Tariren einer nicht leichten Kältemischung und Erneuern derselben, zu viele Fehlerquellen in sich schlofs und, wie schon angeführt, auch ein Theil des Chlorschwefels durch das nicht absorbirte Chlor mit fortgerissen wurde. Es mufste daher eine quantitative Analyse vorgenommen werden. Dabei

lag zunächst eine Schwierigkeit in Betreff des Abwägens einer bestimmten Menge Substanz vor, da offenbar die gewöhnliche Methode : einen Theil der Flüssigkeit durch ein gewogenes erwärmtes Kügelchen aufsaugen zu lassen, dann zuzuschmelzen und wieder zu wägen, wegen der heftigen Chlorentwickelung bei auch nur sehr wenig höherer Temperatur hier nicht ausgeführt werden konnte. Es blieb daher nichts anders übrig, als einen ungewogenen Theil der Flüssigkeit zu zersetzen, dann Chlor und Schwefel zu bestimmen und aus dem gefundenen Verhältnifs beider die Zusammensetzung zu bestimmen. Hierzu wurde folgende Vorrichtung angewendet : In den Kolben, in welchem der Chlorschwefel mit Chlor gesättigt wurde, ging durch den Kork aufser dem Chlor-Einleitungs- und Ableitungsrohr noch eine enge Glasröhre bis nahe zum Boden, welche aufserhalb des Kolbens niedergebogen, etwa in der Mitte mit einem Glashahn versehen und an ihrem unteren Ende hakenförmig aufgebogen war. Ueber diese konnte der offene Schenkel eines Rohres geschoben werden, dessen anderer Schenkel oben geschlossen und mit verdünnter Salpetersäure gefüllt war. Es war diefs also ein Rohr ähnlich dem, wie es Gay-Lussac zur Chlorbestimmung anwandte. Wurde nun das Chlorableitungsrohr geschlossen, so mufste durch den entstandenen Druck, nach Oeffnen des Glashahns, ein Theil des Chlorschwefels in die Capillarröhre emporgedrückt werden, so dafs man beliebige Mengen in das vorgelegte, mit verdünnter Salpetersäure gefüllte Rohr gelangen lassen konnte. Es darf hierbei nur eine ganz geringe Menge Chlorschwefel auf einmal in das Rohr übergehen, indem sonst durch das sich entwickelnde Gas leicht Flüssigkeit aus dem Rohr herausgeschleudert wird.

Die Analyse des Röhreninhaltes wurde dann wie gewöhnlich ausgeführt. Der in geringer Menge abgeschiedene Schwefel wurde abfiltrirt, ausgewaschen und sammt dem Filter

oxydirt. Vor der Fällung des schwefelsauren Baryts wurde die Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade vollständig zersetzt und dann auch der gröfste Theil der letzteren entfernt. Es wurden so folgende Zahlen erhalten :

1. 1,6578 Grm. AgCl, entsprechend 0,4110 Cl
und 0,7081 $BaSO_4$, entsprechend 0,09724 S.

Es war also angewandt Substanz 0,50830, woraus sich berechnen 80,89 pC. Chlor und 19,11 pC. Schwefel.

2. 1,6014 Grm. AgCl, entsprechend 0,39616 Cl
und 0,6213 $BaSO_4$, entsprechend 0,08529 S.

Es war also angewandt Substanz 0,48145, woraus sich berechnen 82,28 pC. Chlor und 17,72 pC. Schwefel.

		Gefunden		
	Berechnet	1.	2.	Mittel
Cl	81,61	80,89	82,28	81,59
S	18,39	19,11	17,72	18,41.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs durch Sättigen von Chlorschwefel S_2Cl_2 mit Chlor bei — 20 bis — 22° wirklich ein Product von der Zusammensetzung des Vierfach-Chlorschwefels erhalten wird. Die nicht ganz genaue Uebereinstimmung der Analysen erklärt sich leicht aus der Art und Weise der Ausführung derselben.

Der Vierfach-Chlorschwefel bildet eine leicht bewegliche gelbbraune Flüssigkeit, deren Farbe sich von der viel mehr rothen des Zweifach-Chlorschwefels wesentlich unterscheidet. Aufserhalb der Kältemischung verliert er sofort unter Aufkochen Chlor, indem er sich dabei stark abkühlt. In eine Kältemischung von — 10° hineingebracht, bildete sich sofort in der concentrirten Kochsalzlösung um das Gefäfs, worin der Chlorschwefel enthalten, eine dicke Eiskruste; nach Aufhören des Kochens aus dieser Kältemischung herausgenommen, zeigte die Flüssigkeit bei einer äufseren Temperatur von 0° noch

eine Temperaturerniedrigung von — 12⁰, die sich im Verlauf einer Stunde nur wenig erhöhte.

Es schien mir von Interesse, die Mengen Chlor, welche der Vierfach-Chlorschwefel bei höherer Temperatur entwickelt, resp. die Zusammensetzung des zurückbleibenden Products zu bestimmen, um daraus den Dissociationsgang dieses Chlorschwefels zu berechnen. Es wurde in diese Untersuchung auch der Zweifach-Chlorschwefel mit hineingezogen. Die Bestimmungen wurden folgendermafsen ausgeführt.

Bei Temperaturen unter 0⁰ wurde eben so verfahren, wie diefs bei der Analyse des Vierfach-Chlorschwefels angegeben. Bei höherer Temperatur wurde Chlorschwefel, der vorher bei niedrigerer Temperatur mit Chlor gesättigt war, in einem Wasser- oder Schwefelsäurebade auf die erforderliche Temperatur gebracht und noch langsam Chlor durchgeleitet. Wenn also z. B. der Chlorschwefel bei + 30⁰ analysirt war, so wurde derselbe nun einige Stunden auf 50⁰, dann auf 65⁰ u. s. w. (unter fortwährendem Durchleiten von Chlor) erhitzt, und zwar so lange, bis die zuerst eintretende Destillation aufgehört hatte und vom Rückflufskühler nichts mehr zurücktropfte. — Die Analyse wurde so ausgeführt, dafs in ein vorn eng ausgezogenes Glasrohr durch eine Gummikugel Substanz aufgesogen, diese dann in ein mit Glasstöpsel verschliefsbares gewogenes Röhrchen gebracht und diefs nach dem Wiegen in ein Glasrohr mit verdünnter Salpetersäure (um die Bildung von unterschwefliger Säure zu verhindern) eingeschmolzen wurde. Durch Schütteln konnte alsdann der Glasstöpsel leicht bei Seite geschoben werden, so dafs nun Zersetzung des Chlorschwefels eintrat. Nachdem das Rohr einige Stunden sich selbst überlassen war, wurde der ausgeschiedene Schwefel und die Flüssigkeit vollständig in ein Becherglas gespült, mit Ammoniak übersättigt und dann so lange digerirt, bis der Anfangs zähe Schwefel völlig pulverig geworden war. Es wurde dann

mit Salpetersäure übersättigt, abfiltrirt und das Chlor auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Es wurde so erhalten :

1. Bei — 15° : 1,6073 Grm. AgCl, entsprechend 0,39762 Cl
und 1,0061 $BaSO_4$, entsprechend 0,13818 S.

Es war also angewandt 0,53580 Substanz,
woraus sich berechnen 74,21 pC. Chlor und 25,79 pC. Schwefel.

2. Bei — 10° : 1,0436 Grm. AgCl, entsprechend 0,2581 Cl
und 0,7006 $BaSO_4$, entsprechend 0,09622 S.

Es war also angewandt 0,35432 Substanz,
woraus sich berechnen 72,39 pC. Chlor und 27,61 pC. Schwefel.

3. Bei + 30° : angewandte Substanz 0,4906 Grm., daraus erhalten 1,3248 AgCl, entsprechend 0,3277 Cl = 66,80 pC.

4. Bei + 50° : angewandte Substanz 0,4012 Grm., daraus erhalten 1,0518 AgCl = 64,85 pC.

5. Bei + 65° : angewandte Substanz 0,8481 Grm., daraus erhalten 2,1748 AgCl, entsprechend 0,5380 Cl = 63,44 pC.

6. Bei + 85° : angewandte Substanz 0,3767 Grm., daraus erhalten 0,9344 AgCl, entsprechend 0,23116 Cl = 61,36 pC.

7. Bei + 90° : angewandte Substanz 0,3726 Grm., daraus erhalten 0,8562 AgCl, entsprechend 0,21181 Cl = 56,85 pC.

8. Bei + 100° : angewandte Substanz 0,5818 Grm., daraus erhalten 1,3192 AgCl, entsprechend 0,32635 Cl = 55,70 pC.

9. Bei + 110° : angewandte Substanz 0,5080 Grm., daraus erhalten 1,1227 AgCl, entsprechend 0,27774 Cl = 54,54 pC.

10. Bei + 120° : angewandte Substanz 0,6013 Grm., daraus erhalten 1,2983 AgCl, entsprechend 0,32117 Cl = 53,41 pC.

11. Bei + 130° : angewandte Substanz 0,6227 Grm., daraus erhalten 1,3198 AgCl, entsprechend 0,3265 Cl = 52,43 pC.

Diese Beobachtungen mit den früher von Carius ausgeführten zusammengestellt (diese sind mit einem * bezeichnet) ergeben für die verschiedenen Temperaturen folgende Zusammensetzung :

		Cl	S
	SCl_4	81,61	18,39
Bei —	22°	81,59	18,41
—	15°	74,21	25,79
—	10°	72,39	27,61
* —	7°	71,67	28,33
* —	2°	70,39	29,61
* +	0,7°	70,00	30,00
* +	6,2°	69,18	30,82
	SCl_2	68,13	31,13
* +	20°	67,80	32,20
	30°	66,80	33,20
	50°	64,85	35,15
	65°	63,44	36,56
	85°	61,36	38,64
	90°	56,85	43,15
	100°	55,70	44,30
	110°	54,54	45,45
	120°	53,41	46,59
	130°	52,43	47,57
	S_2Cl_2	52,59	47,41

Der Vierfach-Chlorschwefel verliert diesen Zahlen zufolge sehr schnell Chlor, während der Zweifach-Chlorschwefel sehr viel beständiger ist. Ersterer hat schon bei einer Temperaturerhöhung von — 22 bis — 15°, also von 7°, 7,38 pC. Chlor verloren, während der letztere bei einer Temperaturerhöhung von + 6,2° bis 30°, also von 23,8°, nur 2,38 pC. Chlor abgiebt. Zwischen 85 und 90° nimmt die Chlorabnahme des Zweifach-Chlorschwefels schneller zu, um dann bei höherer Temperatur ganz regelmäfsig für je 10° um 1 pC. zu wachsen, bis bei 130° die Zusammensetzung des Schwefelsulfochlorids erreicht ist. Alle diese Beziehungen treten nech viel deutlicher hervor, wenn man berechnet, wie viel Procente SCl_4 und SCl_2, resp. SCl_2 und S_2Cl_2 bei den verschiedenen Temperaturen vor-

handen sind. Diese Berechnung kann leicht durch die Gleichungen

$$0{,}8161\,x + (100 - x)\,0{,}6887 = A$$
$$0{,}6887\,x + (100 - x)\,0{,}5259 = A_1$$

ausgeführt werden, wenn x die Procente SCl_4 resp. SCl_2 und A und A_1 die gefundenen Procente Chlor bei der betreffenden Temperatur bedeuten. Man erhält so folgende Zahlenreihen:

Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels:

Temp.	Diff.	SCl_4	SCl_2	Diff.	Zunahme für 1°
— 22°		100,00	0,00		
	7°			58,05	8,3
— 15°		41,95	58,05		
	5°			13,82	2,6
— 10		27,62	72,38		
	3°			5,66	1,9
*— 7		21,97	78,03		
	5°			10,04	2,0
*— 2		11,93	88,07		
	2,7°			3,06	1,1
*+ 0,7		8,87	91,13		
	5,5°			6,44	1,1
*+ 6,2		2,43	97,57		

Dissociation des Zweifach-Chlorschwefels.

	SCl_4	SCl_2	S_2Cl_2	Diff. für 10°	Berechnet
*+ 20°	—	93,45	6,55		6,00
				6,23	
30	—	87,22	12,78		12,19
				6,41	
50	—	75,41	24,59		24,57
				5,79	
65	—	66,78	33,22		33,85
				6,36	
85	—	54,06	45,94		46,13
90	—	26,48	73,52		73,52
				7,03	
100	—	19,45	80,55		80,53
				7,10	
110	—	12,35	87,65		87,54
				6,91	
120	—	5,44	94,56		94,55
				5,44	
130	—	0,00	100,00		—

Die Dissociation gasförmiger Körper beruht im Allgemeinen darauf, dafs bei einer bestimmten Temperatur nur die mittlere lebendige Kraft der Molecular- und Atombewegung eine constante ist, während diejenige der einzelnen Atome eine sehr verschiedene sein kann. Bei Erhöhung der Temperatur werden daher schon einige Molecule in ihre Atome zerfallen, während andere bei dieser Temperatur noch beständig sind. Daraus ergiebt sich, dafs zuerst die Dissociation für gleiche Temperaturerhöhung stetig zunehmen mufs, bis gerade die Hälfte der Molecule zerfallen ist, und dann in demselben Mafse abnehmen mufs, bis sie gleich 0, in welchem Zeitpunkt dann alle Molecule zerfallen. Die Dissociation zwischen Flüssigkeiten und Gasen beruht jedenfalls auf den nämlichen Principien, die Erscheinung derselben wird sich aber complicirter ergeben als bei den Gasen. Es kann nämlich ein Theil des aus der chemischen Verbindung dissociirten Gases noch durch Molecularanziehung von der Flüssigkeit als solcher absorbirt und dadurch der regelmäfsige Verlauf der Dissociation gestört werden. Nur wenn die Dissociation eine sehr rasche ist, wenn also in einem kurzen Zeitintervall sehr viel Gas dissociirt wird, können dann, wenn das Absorptionsvermögen der Flüssigkeit nicht ein sehr grofses, der Dissociation der Gase ähnliche Erscheinungen eintreten. Diefs ist bei dem Vierfach-Chlorschwefel der Fall, indem hier die Dissociation, weil sie sich in dem kurzen Temperaturintervall von 30° vollzieht, sehr schnell verlaufen mufs. Dieselbe nimmt von — 22 bis — 15° sehr schnell zu und von da, wo bereits die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung überschritten ist, werden die gleichen Temperaturzuwachsen entsprechenden Zersetzungszuwachse immer geringer. — Der Zweifach-Chlorschwefel, dessen Dissociationsumfang ein viel beträchtlicherer, etwa 121° ist, und dessen Dissociationsgang daher ein viel langsamerer ist, zeigt dieses Verhalten nicht. Hier werden die Zersetzungs-

zuwachse für gleiche Temperaturerhöhungen von 20 bis 85° constant, nehmen dann plötzlich von 85 bis 90° sehr schnell zu, um von da bis 130° wieder beinahe die frühere Gröfse zu haben. Woher diese Erscheinung rührt, vermag ich vorläufig nicht theoretisch zu erklären, doch behalte ich mir vor, dieses Dissociationsphänomen unter variirendem äufserem Druck noch genauer zu studiren.

Die Dissociation der beiden Chlorschwefel zeigt die eigenthümliche Erscheinung, dafs der eine derselben, der Zweifach-Chlorschwefel, sich durch die Dissociation beider hindurchzieht. Derselbe ist zuerst von 0 bis 10° Dissociationsproduct des Vierfach-Chlorschwefels und nimmt also von 0 bis 100 pC. zu, um sich von da bis 130° selbst zu dissociiren, also von 100 bis 0 pC. abzunehmen. In der graphischen Darstellung der Dissociation (siehe Tafel I.) werden daher die Procente des Zweifach-Chlorschwefels durch die Ordinaten einer die untere Abscissenaxe *AB* zweimal schneidenden Linie und diejenigen des Vierfach-Chlorschwefels und Schwefelsulfochlorids durch die von einer zur Abscissenaxe parallelen Linie *CD* abwärts gemessenen Ordinaten derselben Curve dargestellt. Der Verlauf der Dissociation des Zweifach-Chlorschwefels läfst sich von 20 bis 85° durch die lineare Gleichung $y = 0{,}619\,x - 6{,}638$, von 90 bis 130° durch $y = 0{,}701\,x + 10{,}43$ ausdrücken. Setzt man in ersterer Gleichung $y = 0$, so wird $x = 10{,}3$ d. h. ein bei 10,3° mit Chlor gesättigter Chlorschwefel S_2Cl_2 wird gerade 100 pC. SCl_2 enthalten.

Aus der verhältnifsmäfsig grofsen Beständigkeit des Zweifach-Chlorschwefels erklärt es sich auch, dafs die meisten Chemiker, welche früher mit Chlor gesättigten Chlorschwefel analysirten, der wirklichen Zusammensetzung von SCl_2 so nahe Zahlen erhielten. Buchholz und Davy fanden 30 pC. Schwefel, Rose 32,5 pC. Erstere Zahl entspricht der Zusammensetzung bei + 0,7°, letztere bei + 20°.

Das Chlor des Zweifach-Chlorschwefels einer höheren Temperatur entsprechend zu machen, erfordert ziemlich lange Zeit. So war bei einem Versuche ein 6-stündiges Erhitzen nöthig, um aus bei 30° gesättigtem Chlorschwefel so viel Chlor auszutreiben, dafs er bei 85° gesättigt war. Es destillirte die Flüssigkeit anfangs so heftig zurück, dafs die Temperatur über 60° nur sehr langsam gesteigert werden durfte, indem sonst ein grofser Theil der Flüssigkeit durch den Kühler hinausgeschleudert worden wäre. Die Farbe des tiefdunkelrothen Zweifach-Chlorschwefels nimmt entsprechend dem Chlorgehalt nur sehr allmälig bis zur rothgelben des Schwefelsulfochlorids ab.

Der Vier- und Zweifach-Chlorschwefel wurden früher in die grofse Klasse von Körpern verwiesen, die man mit dem Namen „Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen" bezeichnet hat, eine Klasse, aus welcher durch genaueres Studium gewifs noch eine ziemliche Anzahl wohl charakterisirter chemischer Individuen hervorgehen werden. Wenn nun auch dem Obigen zufolge die Existenz des Vierfach-Chlorschwefels eine wahrscheinliche geworden war, so erschien es doch zweckmäfsig, noch bestimmter festzustellen, dafs er wirklich eine Verbindung nach bestimmtem Verhältnifs, also eine chemische Verbindung im engeren Sinne ist. Es fragt sich zunächst, in wiefern sich Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen von chemischen Verbindungen unterscheiden. Diese Frage formal zu beantworten dürfte nicht schwer sein: Eine chemische Verbindung nach bestimmtem Verhältnifs enthält nur gleichartige, eine solche nach unbestimmtem Verhältnifs ungleichartige Molecule. Allein dadurch ist bei einer experimentellen Entscheidung wenig gewonnen. Kopp*)

*) Lehrbuch der physikal. und theoret. Chemie 2. Abtheil., S. 20.

definirt : Eine chemische Verbindung ist eine solche, welche sofort in Ungleichartiges zerfällt, wenn man einen Theil des einen Bestandtheils der Verbindung hinwegnimmt. Diese Definition, obwohl im Ganzen zutreffend, pafst auch nicht, sowie es sich um dissociirende Verbindungen, wie die vorliegende, handelt. Hier schien mir nur ein Kriterium vorhanden zu sein : Eine chemische Verbindung liegt allemal dann vor, wenn sich aus der fraglichen Substanz ein anderweitig als chemische Verbindung charakterisirter Körper durch doppelte Umsetzung erhalten läfst. Wenn also aus dem bei niederer Temperatur mit Chlor gesättigten Chlorschwefel durch Umsetzung sich ein directes Derivat des Vierfach-Chlorschwefels SCl_4, z. B. SCl_2O, erhalten liefs, so erschien es mir als bewiesen, dafs auch in dem betreffenden Chlorschwefel die Verbindung SCl_4 enthalten war. Eine solche Umsetzung mufste natürlich eine durch Zahlen bewiesene sein. Hierzu schien mir die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das fragliche Product besonders geeignet zu sein, da hier die Umsetzung nicht so leicht wie bei Einwirkung organischer Säuren durch Nebenproducte verdeckt und unsicher werden konnte. Die Reaction mufste bei der Annahme von SCl_4 nach der Gleichung

$$SCl_4 + S_2O_6 = SOCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

verlaufen, indem es wenig wahrscheinlich war dafs sich hierbei das sonst nur in Ausnahmefällen aus der Schwefelsäure bildende Chlorid SO_2Cl_2 bilden würde.

Zur Ausführung des Versuches wurde in eine stark abgekühlte gewogene Menge Chlorschwefel, S_2Cl_2, eine Zeit lang (ungefähr eine Stunde) trockenes Chlor eingeleitet, dann die Kältemischung mit Wasser von 0° vertauscht und nun, unter fortwährendem Durchleiten von Chlor, die nach obiger Gleichung berechnete Menge Schwefelsäureanhydrid *) hinzu-

* Da sich mit reinem Anhydrid sehr schlecht operiren läfst, so wurde statt dessen immer eine Auflösung in einer bestimmten, etwa der 3-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure angewandt.

destillirt. Das Chlor mufs hierbei völlig frei von Salzsäure sein, weil sich sonst aus dieser und dem Schwefelsäureanhydrid das Hydroxylchlorid der Schwefelsäure SO_3HCl bildet und diefs, wie unten gezeigt wird, Veranlassung zur Bildung einer festen Verbindung $S_2O_3Cl_4$ giebt. Es wurde daher erst durch Wasser und dann durch eine Milch von Chlorkalk gewaschen. Die angegebene Temperatur von 0° wurde deshalb als die zweckmäfsigste erkannt, weil bei dieser secundäre Reactionen möglichst vermieden werden.

Die Einwirkung vollzieht sich sehr ruhig; es entweicht zuerst nur überschüssiges Chlorgas und erst zuletzt schweflige Säure. Nach Beendigung der Reaction wurde die erhaltene röthlich gefärbte Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen und sehr bald in bei 78 bis 80° siedendes Thionylchlorür und bei 142 bis 146° siedendes Pyroschwefelsäurechlorid gespalten. Diese beiden Substanzen sind durch ihren Siedepunkt und ihr Verhalten gegen Wasser hinlänglich charakterisirt, so dafs eine Analyse unnöthig erschien. Das Thionylchlorür war zuerst immer etwas röthlich gefärbt, gab aber mit Wasser keine Schwefelausscheidung, so dafs es höchstens Spuren von Chlorschwefel enthalten konnte. Durch einige Rectificationen wurde es jedoch völlig farblos erhalten.

Durch diese Producte war obige Gleichung sehr wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht bewiesen. Das Thionylchlorür konnte nämlich nach der Gleichung

$$SCl_2 + SO_3 = SCl_2O + SO_2$$

also durch directe Oxydation von Zweifach-Chlorschwefel entstanden sein und durch die Wirkung eines Theiles des Thionylchlorürs auf das Schwefelsäureanhydrid sich dann Pyroschwefelsäurechlorid $S_2O_5Cl_2$ gebildet haben :

$$SOCl_2 + S_2O_6 = SO_2 + S_2O_5Cl_2.$$

Bei einem in diesem Sinne angestellten Versuch wurde in der That letztere Gleichung realisirt; unter Entwickelung

von viel schwefliger Säure bildete sich nahezu die berechnete Menge. $S_2O_5Cl_2$. Man könnte daher die oben besprochene Reaction auch nach der Gleichung

$$4\,SO_3 + 2\,SCl_2 = S_2O_5Cl_2 + SOCl_2 + 3\,SO_2$$

verlaufend auffassen. Allein man sieht sofort, dafs, abgesehen von der Menge der gebildeten schwefligen Säure, nach dieser Gleichung sich nur die Hälfte von der Menge $S_2O_5Cl_2$ und $SOCl_2$ bilden würde, die nach der ersten Formel

$$SCl_4 + S_2O_6 = SCl_2O + S_2O_5Cl_2$$

entstehen mufste. Es wurden deshalb einige Versuche so angestellt, dafs das Gesammtgewicht nach der Reaction und das Gewicht der durch nachherige Destillation erhaltenen Producte bestimmt wurde. Selbstverständlich können diese Zahlen nur ungefähr mit den berechneten übereinstimmen. Es wurde so erhalten :

1. Aus 22 Grm. S_2Cl_2 und 50 SO_3 56 $S_2O_5Cl_2$ und 22 $SOCl_2$ *).
2. Aus 30 Grm. S_2Cl_2 und 72 SO_3 86 $S_2O_5Cl_2$ und 52 $SOCl_2$. Gesammtgewicht vor der Destillation 143 Grm.
3. Aus denselben Mengen S_2Cl_2 und SO_3 60 $SOCl_2$ und 75 $S_2O_5Cl_2$. Gesammtgewicht vor der Destillation 140 Grm.

Eine Zusammenstellung der nach Formel 1 und 2 berechneten und der gefundenen Zahlen zeigt sofort, dafs Gleichung 1. realisirt war :

	Berechnet		Gefunden	
	1.	2.	1.	2.
$SOCl_2$	—	—	—	—
$S_2O_5Cl_2$	67,5	37,5	56	—
$SOCl_2$	52,9	26,4	52	60
$S_2O_5Cl_2$	92,0	46,0	86	75

Dafs die Versuche immer etwas weniger $S_2O_5Cl_2$ und die richtige Menge oder gar etwas mehr $SOCl_2$ lieferten, kam

*) Diese Zahl bezieht sich auf ein mehrfach destillirtes Product und ist, da sie deshalb viel zu klein ausfallen mufste, in der Zusammenstellung nicht mit aufgeführt.

daher, dafs durch den Chlorstrom stets etwas Schwefelsäureanhydrid dampfförmig mitgerissen wurde und, wie unten gezeigt wird, der nun etwas im Ueberschufs befindliche Vierfach-Chlorschwefel nach der Gleichung

$$SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2$$

wirkte.

Die vollständige Ueberführung des bei 0° mit Chlor gesättigten Chlorschwefels in Vierfach-Chlorschwefel bei dieser Einwirkung erklärt sich leicht. Bei 0° waren nach obiger Tabelle etwa 9 pC. Vierfach-Chlorschwefel gebildet; indem nun dieser durch die Wirkung des Schwefelsäureanhydrids in Thionylchlorür umgewandelt wurde, bildete sich durch das fortwährend eingeleitete Chlor sofort wieder von demselben; dieser wurde von Neuem in die beständige Verbindung $SOCl_2$ übergeführt und sofort, bis aller vorhandene Chlorschwefel verbraucht war. Umgekehrt erklärt es sich auch leicht, dafs, wie Hübner und Guerout*) fanden, ein solcher Chlorschwefel durch fortgesetztes Einleiten eines indifferenten Gases, wie Kohlensäure, vollständig in Zweifach-Chlorschwefel übergeführt wird. Bei der betreffenden Temperatur werden viele Molecule des gebildeten Vierfach-Chlorschwefels in Folge ihrer die mittlere lebendige Kraft übersteigenden Atombewegung in SCl_2 und Cl_2 zerfallen und ein Theil der freigewordenen Chloratome sich wieder mit Moleculen SCl_2, in welchen ein geringerer Bewegungszustand herrscht, verbinden. Bei einer bestimmten constanten Temperatur mufs folglich die Vermehrung der Molecule SCl_4 beim Einleiten von Chlor so lange fortschreiten, bis die Zahl der binnen eines Zeitraums gebildeten Molecule so grofs geworden ist, als die Zahl der in derselben Zeit durch Spaltung entstandenen SCl_2 und Cl_2. Von diesem Zeitpunkt

*) Zeitschrift für Chemie 1870, 455.

an herrscht Gleichgewicht und der Chlorschwefel wird dann kein Chlor mehr aufnehmen. Anders verhält es sich aber, wenn nun ein indifferenter Gasstrom eingeleitet wird. Alsdann wird aus allen in einem bestimmten Zeitraum zerfallenen Moleculen das Chlor stetig fortgeführt werden, so dafs schliefslich nur noch Molecule SCl_2 übrig bleiben. Das Gleiche wiederholt sich bei der Dissociation des Zweifach-Chlorschwefels. Derselbe wird durch einen indifferenten Gasstrom bei irgend einer Temperatur, bei welcher er dissociirt, vollständig in S_2Cl_2 übergeführt.

Das geschilderte Verhalten des Vierfach-Chlorschwefels hat zahlreiche Analoga. So treibt ein Strom von Schwefelwasserstoff die Kohlensäure aus wässerigem zweifach-kohlensaurem Kali aus und ein Strom von Kohlensäure wiederum den Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit. Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet giebt Eisenoxyd und freien Wasserstoff, während umgekehrt Wasserstoff über Eisenoxyd geleitet wieder Eisen und Wasser bildet.

Der Vierfach-Chlorschwefel bildet, wie schon oben bemerkt, eine gelbbraune, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit. Mit Wasser zersetzt er sich lebhaft unter Entwickelung von schwefliger Säure und Abscheidung von wenig Schwefel. Die Menge des letzteren hängt von der Heftigkeit der Zersetzung d. h. von der Menge des Chlorschwefels im Verhältnifs zum Wasser und von der Temperatur des letzteren ab. Auf wasserfreie Schwefelsäure im Verhältnifs von je einem Molecul wirkt er nach der Gleichung

$$SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2.$$

Dabei bildet sich immer etwas $S_2O_5Cl_2$, indem ein Theil des gebildeten Thionylchlorürs auf das Anhydrid einwirkt :

$$SOCl_2 + S_2O_6 = S_2O_5Cl_2 + SO_2.$$

Da man bei dieser Reaction etwa 80 pC. der berechneten Menge Thionylchlorür erhält und dieses sich leicht von dem

gebildeten Pyroschwefelsäurechlorid trennen läfst, so läfst sich diese Umsetzung als Darstellungsmethode für Thionylchlorür benutzen. Die zuerst röthliche Farbe des letzteren beseitigt man am besten durch einigemal wiederholtes Rectificiren mit geringen Mengen wasserfreier Schwefelsäure.

Auf schweflige Säure wirkt der Vierfach-Chlorschwefel nicht ein; er unterscheidet sich hierdurch vom Vierfach-Chlorselen, welches sich mit seleniger Säure zu Selenacichlorid umsetzt:

$$SeO_2 + SeCl_4 = 2\ SeOCl_2.$$

Auf schweflige Säure wirkt das Selentetrachlorid allerdings auch nicht ein.

Sulfurylhydroxylchlorid wirkt auf Vierfach-Chlorschwefel bei und über 0° in derselben Weise wie Schwefelsäureanhydrid, indem sich Salzsäure abspaltet. Bei niedriger Temperatur dagegen entsteht unter Entwickelung von Salzsäure ein eigenthümlicher fester Körper, welcher unten beschrieben wird.

Die Einwirkung von Sulfurylhydroxylchlorid und Schwefelsäureanhydrid auf Zweifach-Chlorschwefel soll demnächst untersucht werden.

Das Verhalten des Vierfach-Chlorschwefels zeigt die gröfste Analogie mit dem des Phosphorsuperchlorids. Wie letzteres zerfällt er leicht in SCl_2 und Cl_2 und tauscht leicht Cl_2 gegen Sauerstoff und gegen Schwefel aus. Es entstehen so die analogen Verbindungen:

SCl_2	SCl_4	PCl_3	PCl_5
	SCl_2O		PCl_3O
	SCl_2S		PCl_3S

Der rationelle Name für SCl_2S ist also, wie schon Carius hervorgehoben, Schwefelsulfochlorid. In Bezug auf die Umsetzungen von SCl_4 und PCl_5 hat man die analogen Gleichungen:

$$PCl_5 + S_2O_6 = PCl_3O + S_2O_5Cl_2$$
$$PCl_5 + SO_3 = PCl_3O + SO_2 + Cl_2$$
$$SCl_4 + S_2O_6 = SCl_2O + S_2O_5Cl_2$$
$$SCl_4 + SO_3 = SCl_2O + SO_2 + Cl_2.$$

Die Analogie beider Körper tritt auch darin hervor, dafs beide gern moleculare Additionen eingehen. So verbindet sich bekanntlich PCl_5 mit JCl zu der Verbindung $PCl_5 . JCl$ *), und der Vierfach-Chlorschwefel dem analog mit JCl_3 zu $SCl_4 . JCl_3$ **). Letztere Verbindung bildet orangerothe, wie saures chromsaures Kali gefärbte Säulen, welche beim Erhitzen im offenen Rohr in Chlor, Chlorjod und Chlorschwefel zerfallen, im geschlossenen zur braunen Flüssigkeit schmelzen. Dem Chlorphosphor-Chlorzinn PCl_5SnCl_4 ***) entspricht die Verbindung $2 SCl_4 . SnCl_4$ †), welche durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelzinn entsteht. Dieselbe bildet grofse gelbe Krystalle, welche sich bei 30° fast ohne Zersetzung (am besten im Chlorstrom) sublimiren lassen, über 40° aber in Chlor, Chlorzinn und Chlorschwefel zerfallen.

Schwefeloxytetrachlorid.

$S_2O_3Cl_4$.

Millon ††) giebt an, dafs man durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf mit Chlor gesättigten Chlorschwefel weifse Krystalle erhalte und Carius †††) bestätigte diese Angabe. Millon beschreibt folgendes Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung : „In einen 4 bis 5 Liter haltenden, mit feuchtem

*) Baudrimont, Jahresber. f. 1861, 113.

) Weber, Pogg. Ann. **128, 459; Jahresber. f. 1866, 138.

***) Casselmann, Jahresber. f. 1862, 54.

†) H. Rose, Pogg. Ann. **42**, 517; Casselmann, diese Annalen **83**, 267.

††) Ann. chim. phys. [3] **29**, 237; Jahresber. für 1850, 275.

†††) Diese Annalen **106**, 295.

Chlorgas gefüllten Ballon bringt man 20 bis 30 Grm. mit Chlor gesättigtes Schwefelchlorid, dann 2 bis 3 Grm. Wasser und schüttelt den mit einer Kältemischung umgebenen Ballon während 4 bis 5 Stunden; es entwickelt sich viel Salzsäure; man füllt den Kolben auf's neue mit feuchtem Chlorgas und wiederholt diefs Verfahren, bis das Schwefelchlorid zu einer krystallinischen Masse geworden ist. Die Krystalle lassen sich nur in der Art und auch so nicht ganz vollkommen von Schwefelchlorid und etwas bei ihrer Entstehung gebildeter Schwefelsäure befreien, dafs man 10 bis 12 Stunden lang einen Strom trockenen Chlorgases durch den Ballon streifen läfst und die Krystalle selbst durch Erwärmen von einer Stelle des Ballons zur anderen treibt." Die so erhaltenen Krystalle sollten die Formel $S_2O_3Cl_4$ besitzen, mit welcher die Analyse von Millon annähernd übereinstimmte, während die von Marchand*) für Schwefel zu hohe, für Cl zu niedrige Resultate ergab. Bei einer näheren Untersuchung dieser wenig bekannten Verbindung kam es zunächst darauf an, eine weniger umständliche Darstellungsmethode aufzufinden. Eine Verbindung $S_2O_3Cl_4$ konnte nach meiner Ansicht eine von den folgenden zwei Constitutionsformeln haben :

$$\overset{VI}{SO_2Cl}—O—\overset{IV}{SCl_3}$$

$$\overset{IV}{SOCl}—O—\overset{VI}{SOCl_3}$$

von welchen mir die erstere die wahrscheinlichere schien. Eine solche Constitution machte wahrscheinlich, dafs sich diese Verbindung aus Sulfurylhydroxylchlorid und Vierfach-Chlorschwefel würde erhalten lassen, gemäfs der Gleichung :

$$SO_2Cl(OH) + SCl_4 = SO_2Cl—O—SCl_3 + HCl.$$

Dieser Gedanke hat sich in der That bewahrheitet; es läfst sich so die gesuchte Verbindung in jeder beliebigen Menge darstellen.

---

*) Journ. f. pract. Chem. 22, 570.

Das zu dem Versuch nöthige Sulfurylhydroxylchlorid habe ich durch Einwirkung von Phosphorchlorür und Chlor auf Schwefelsäure dargestellt. Es scheint mir diese Methode bequemer zu sein als die übliche : Einwirkung von PCl_5 auf Schwefelsäure, indem das allmälige Eintragen eines solchen Körpers, wie Phosphorsuperchlorid, immer etwas unangenehm ist. Es wurde folgendermafsen verfahren. In einen Kolben, welcher eine abgewogene Menge concentrirte Schwefelsäure (3 Molecule) enthielt, liefs man aus einem Scheidetrichter langsam (1 Molecul) Phosphorchlorür fliefsen, während ein Strom trockenen Chlorgases durch die Flüssigkeit hindurch geleitet wurde. Es bildete sich dann Phosphorsuperchlorid und dieses wirkte nach der Gleichung :

$$3\,SO_4H_2 + PCl_5 = 3\,SO_3HCl + PO_3H + 2\,HCl$$

ein. Ein langsames Zutropfenlassen ist deshalb nothwendig, weil, wenn das Phosphorchlorür im Ueberschufs, ein Theil desselben für sich auf die Schwefelsäure einwirkt, nach der Gleichung :

$$2\,SO_4H_2 + PCl_3 = SO_3HCl + SO_2 + PO_3H + 2\,ClH$$

und dadurch weniger Hydroxylchlorid erhalten wird. Da bei der Einwirkung eine bedeutende Wärmeentwickelung eintritt, so ist es nöthig, den Kolben fortwährend mit kaltem Wasser gut zu kühlen. — Nach Beendigung der Reaction wird das Hydroxylchlorid von der gebildeten Phosphorsäure abdestillirt und dann einmal über etwas Schwefelsäure rectificirt. Es war dann vollkommen rein.

Die Verbindung $S_2O_3Cl_4$ wurde aus diesem Hydroxylchlorid folgendermafsen dargestellt : In einem geräumigen Kolben wurde 1 Mol. S_2Cl_2 (135 Grm.) und 2 Mol. SO_3HCl (233 Grm.) mit einander gemischt *), durch Schnee und Kochsalz auf — 13

*) In der Kälte wirken diese beiden Verbindungen nicht auf einander ein. Beim Erwärmen geht folgende Umsetzung vor sich :

$$S_2Cl_2 + 5\,SO_3HCl = 5\,SO_2 + S_2O_5Cl_2 + 5\,HCl.$$

bis — 18° abgekühlt und nun anhaltend trockenes Chlorgas durch eine unten sehr weite Glasröhre (um das Verstopfen derselben zu verhindern) eingeleitet. Es beginnt dann bald eine sehr bedeutende Gasentwickelung und nach einiger Zeit bildet, sich zuerst um das Einleitungsrohr und an den Wänden, eine feste Masse, welche sich schnell vermehrt, so dafs der Kolbeninhalt bald eine feste breiige, noch mit Flüssigkeit durchtränkte Masse bildet. Man zerstöfst dann öfter mit einem Glasstabe die sich oben bildende feste Kruste und rührt gut um, damit das Chlor mit der ganzen Masse möglichst viel in Berührung kommt. Sobald der Kolbeninhalt völlig trocken und fest geworden, entfernt man die Kältemischung und leitet dann anhaltend weiter Chlor unter öfterem Umschütteln des Kolbens ein. Die anfangs rothe Masse entfärbt sich dann in Folge der Verflüchtigung des anhängenden Chlorschwefels immer mehr, so dafs schliefslich eine vollkommen weifse Masse zurückbleibt. Es wurde dann unter öfterem Schütteln des Kolbens das Chlor durch Einleiten von trockener Kohlensäure vollständig verdrängt und die Masse schnell in sehr gut schliefsende Glasstöpselgläser eingefüllt. Es läfst sich die Verbindung so leicht pfundweis darstellen. Statt der berechneten Menge von 508 Grm. erhält man etwa 480 Grm., also 95 pC.

Die Analyse dieses Körpers wurde zuerst so ausgeführt, dafs eine im Röhrchen mit Glasstöpsel abgewogene Menge mit Wasser in einem Stöpselcylinder zersetzt und dann Schwefel und Chlor auf gewöhnliche Weise bestimmt wurden. Wegen der momentanen Heftigkeit der Zersetzung entwich aber so stets etwas Chlorwasserstoffsäure, während der Schwefel richtige Resultate lieferte. Es wurde deshalb eine im Röhrchen abgewogene Menge im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber zersetzt, analog dem Verfahren, welches Carius zur Analyse organischer Chlor-

verbindungen anwendet. Nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade wurde das Chlorsilber gesammelt, ausgewaschen und im Filtrat die Schwefelsäure nach vollständiger Entfernung der Salpetersäure wie gewöhnlich bestimmt. Es wurde so erhalten :

1. (Substanz durch Wasser zersetzt.) Aus 0,5378 Grm. Substanz 1,0000 $BaSO_4$, entsprechend 0,1373 S = 25,53 pC.
2. (Substanz durch NO_3H und NO_3Ag zersetzt.) Aus 0,5372 Grm. Substanz 1,2024 AgCl, entsprechend 0,2974 Cl = 55,37 pC. und 0,9932 $BaSO_4$, entsprechend 0,1364 S = 25,38 pC.

Die Formel $S_2O_3Cl_4$ verlangt :

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
S	25,24	25,53	25,38
Cl	55,85	—	55,37
O	18,91	—	—

Das Schwefeloxytetrachlorid ist im völlig reinen Zustande eine weifse krystallinische Masse, welche durch etwas anhängendes Chlor leicht gelblich gefärbt erscheint und dann dem Phosphorsuperchlorid täuschend ähnlich sieht. Es hat einen eigenthümlichen, stark reizenden Geruch und greift besonders die Augen sehr heftig an. Mit Wasser zersetzt es sich sehr lebhaft mit heftigem Zischen (wie das Hydroxylchlorid) unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von schwefliger Säure, Schwefelsäure und Salzsäure. Millon glaubte, die reine Substanz zersetze sich nur in Salzsäure, Schwefelsäure und schweflige Säure und schrieb die auch von ihm beobachtete Schwefelabscheidung einer Spur von anhängendem Chlorschwefel zu. Diefs ist jedoch nicht richtig, sondern die Schwefelausscheidung ist durch die Heftigkeit der Einwirkung auf das Wasser bedingt. Kühlt man in einem Probirrohr Wasser ab bis ein Theil desselben gefroren ist und setzt dann langsam in kleinen Portionen das Chlorid zu, so tritt keine Schwefel-

abscheidung ein und die Flüssigkeit enthält nur Salzsäure, Schwefelsäure und schweflige Säure :

$$S_2O_3Cl_4 + 4\,OH_2 = SO_4H_2 + SO_3H_2 + 4\,HCl.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur ist also die Zersetzung des Schwefeloxytetrachlorids analog derjenigen des Thionylchlorürs durch heifses Wasser.

Läfst man Schwefeloxytetrachlorid in schlecht geschlossenen Gefäfsen oder über Wasser unter einer Glocke stehen, so zerfliefst es allmälig unter Entwickelung von Chlor und schwefliger Säure zu einer gelblichen Flüssigkeit. Diese fractionirt destillirt lieferte unter Entwickelung von viel absorbirtem Chlor, schwefliger Säure und Salzsäure Pyroschwefelsäurechlorid und Thionylchlorür. Der Vorgang bei dieser Umsetzung ist wahrscheinlich der, dafs zuerst durch Einwirkung des Wassers auf $S_2O_3Cl_4$ eine Verbindung $S_2O_4Cl_2 = SO_2Cl - O - SOCl$ entsteht :

$$S_2O_3Cl_4 + OH_2 = S_2O_4Cl_2 + 2\,HCl$$

und letztere theilweis nach der Gleichung :

$$2\,S_2O_4Cl_2 = S_2O_5Cl_2 + SOCl_2 + SO_2$$

theilweis nach der Gleichung :

$$S_2O_4Cl_2 = 2\,SO_2 + Cl_2$$

zerfällt.

Das Schwefeloxytetrachlorid läfst sich nicht unzersetzt destilliren. Erhitzt man es bis auf 57°, so schmilzt es unter Entwickelung von Chlor und schwefliger Säure, während zugleich ein Theil in weifsen feinen Nadeln in die oberen Theile des Gefäfses sublimirt. Hält man jetzt die Temperatur constant, oder läfst sie sich etwas erhöhen, so wird die Masse zuerst weich, gelbroth und verflüssigt sich endlich vollständig. Diese Flüssigkeit wird beim Erkalten nicht wieder fest; fractionirt destillirt lieferte sie Pyroschwefelsäurechlorid und Thionylchlorür, welche durch eine Spur gebildeten Chlorschwefel

gefärbt erschienen. Die Zersetzung läfst sich nach der Gleichung :

$$4\,S_2O_3Cl_4 = S_2O_5Cl_2 + 5\,SOCl_2 + Cl_4 + SO_2$$

verlaufend auffassen.

Auch bei längerem Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasröhren erleidet die Verbindung allmälig Zersetzung. Sie wird nach einigen Monaten weich, breiig und soll zuletzt nach Millon (ich selbst konnte, da noch nicht genügend Zeit seit der ersten Darstellung verflossen, noch keine Beobachtung hierüber anstellen) in eine leicht bewegliche Flüssigkeit übergehen, deren Zusammensetzung derjenigen der festen Verbindung gleich ist. Wenn letzteres richtig, so würde diese Flüssigkeit vermuthlich das zweite theoretisch vorauszusehende Isomere

$$SOCl_3{-}O{-}SOCl$$

sein. Ich werde hierüber später Weiteres mittheilen.

Auf Alkohol wirkt das Tetrachlorid ebenfalls sehr heftig ein; es entweichen Ströme von Chloräthyl und gegen Ende der Reaction tritt auch schweflige Säure auf. Durch Wasser geleitet bewirken diese Gase in Folge einer mitgerissenen Verbindung eine reichliche Abscheidung von Schwefel. Die nach Beendigung der Reaction erhaltene gelbröthliche Flüssigkeit wurde beim Erhitzen farblos, färbte sich dann dunkel und zersetzte sich unter Entwickelung von Chloräthyl zuletzt vollständig. Die sehr geringe Menge des erhaltenen Destillats zeigte den Geruch und die Eigenschaften des schwefligsauren Aethyls. Da diese Resultate nicht gerade einladend für eine weitere Untersuchung waren, so wurde vorläufig von einer solchen abgesehen.

Auf concentrirte Schwefelsäure wirkt das Schwefeloxytetrachlorid ziemlich heftig ein, doch ist die Art und Weise der Umsetzung eine sehr einfache; es bildet sich Hydroxylchlorid, Salzsäure und schweflige Säure :

$$S_2O_5Cl_4 + 2\,SO_4H_2 = 3\,SO_3HCl + SO_2 + HCl.$$

Die Wirkung geht hier offenbar von dem Rest SCl_3 aus. Je ein Atom Chlor desselben tritt an die Stelle einer Hydroxylgruppe der Schwefelsäure und nimmt dafür die beiden Sauerstoffatome auf, indem es das dritte Atom Chlor an ein Hydroxylwasserstoffatom abgiebt und die Gruppe SO_2Cl-O sich mit dem zweiten Hydroxylwasserstoff verbindet.

Auf Schwefelkohlenstoff wirkt das Oxytetrachlorid äufserst heftig ein, so dafs man ersteren nur sehr allmälig aus einem Scheidetrichter zufliefsen lassen darf. Es entwickelt sich sofort Phosgen, schweflige Säure und Kohlenoxyd. Diese Gase wurden zunächst durch ein U-förmiges, in einer Kältemischung sich befindendes Rohr, dann in Alkohol geleitet und das nicht Absorbirte über Wasser aufgefangen. In dem U-förmigen Rohr sammelte sich eine ziemliche Menge Flüssigkeit an, welche zum gröfsten Theil aus Phosgen, an seinem charakteristischen Geruch kenntlich und aus schwefliger Säure bestand. Durch Destillation konnte das Phosgen fast ganz rein erhalten werden. Das nicht absorbirte Gas, welchem durch Kali anhängende schweflige Säure entzogen war, verbrannte mit blauer Flamme zu Kohlensäure und Wasser, ohne dabei mehr wie Spuren Schwefel an eine in die Flamme gehaltene Porcellanschale abzusetzen, war geruchlos und wurde nicht durch Schütteln mit Ammoniumhydrat absorbirt. Es bestand daher wesentlich aus Kohlenoxyd, ohne nennenswerthe Mengen von Kohlenoxysulfid zu enthalten. Der flüssig gewordene Kolbeninhalt hatte den Geruch und die Farbe des Schwefelsulfochlorids. Die fractionirte Destillation ergab, dafs er aus diesem und Thionylchlorür bestand. Die Zersetzung läfst sich durch die Gleichung :

$$7\,S_2O_5Cl_4 + 5\,CS_2 = 3\,COCl_2 + 2\,CO + 6\,SO_2 + 7\,S_2Cl_2 + 4\,SOCl_2$$

ausdrücken.

Durch diese Reaction, namentlich durch die Entwickelung der ziemlich beträchtlichen Mengen Phosgen, unterscheidet sich das Schwefeloxytetrachlorid von allen übrigen Oxychloriden des Schwefels sowohl als des Phosphors. Die Constitution desselben schien mir durch seine Darstellung und durch die eben beschriebenen Umsetzungen hinlänglich festgestellt. Die Verbindung ist intermediär zwischen Schwefelsäurehydroxylchlorid und Chlorschwefel; sie enthält die Gruppen SCl_3 und SO_2Cl, welche durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten werden. Bei der Einwirkung auf Schwefelsäure erscheint die Gruppe SO_2Cl, indem sich Hydroxylchlorid SO_2ClOH bildet, bei der Einwirkung auf CS_2 die Gruppe SCl_3, indem dann SCl_2S und SCl_2O entstehen.

Ein Versuch, die Constitution durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid, welches meistens auf analoge Verbindungen so wirkt, dafs es das zusammenhaltende Sauerstoffatom gegen zwei Atome Chlor austauscht, noch näher zu begründen, scheiterte daran, dafs Phosphorsuperchlorid merkwürdiger Weise gar nicht, auch nicht bei längerem Erwärmen, auf das Oxychlorid einwirkt.

Wenn man die auf Seite 17 beschriebene Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Chlorschwefel so ausführt, dafs man letzteren *fortwährend* in der Kältemischung läfst, so bildet sich immer theilweis eine feste, von Flüssigkeit durchtränkte Masse, welche ebenfalls Schwefeloxytetrachlorid zu sein scheint.

Das Schwefeloxytetrachlorid gehört zu denjenigen Verbindungen, welche so gebildet werden, dafs ein Sauerstoffatom zwei ungleiche Gruppen zusammenhält. Es läfst sich voraussehen, dafs man noch eine ganze Reihe solcher Verbindungen wird darstellen können. Das Pyroschwefelsäure-

chlorid und das Pyrophosphorsäurechlorid haben bekanntlich die Zusammensetzung:

$$SO_2Cl—O—SO_2Cl$$
$$POCl_2—O—POCl_2.$$

Es kann aber auch eine intermediäre dieser Verbindungen, nämlich:

$$SO_2Cl—O—POCl_2$$

existiren. Ebenso eine solche zwischen diesen und Chromacichlorid:

$$SO_2Cl—O—CrO_2Cl$$
$$POCl_2—O—CrO_2Cl$$

Zu den Pyro- oder Doppelchloriden würden sich diese Verbindungen wie die Säureanhydride einbasischer Säuren oder wie die Aether zu den gemischten Anhydriden oder gemischten Aethern der organischen Chemie verhalten. Dieselben werden sich wahrscheinlich aus dem Sulfurylhydroxylchlorid darstellen lassen:

$$SO_2ClOH + CrO_2Cl_2 = SO_2Cl—O—CrO_2Cl + HCl$$
$$SO_2ClONa + CrO_2Cl_2 = SO_2Cl—O—CrO_2Cl + NaCl.$$

Ich werde in dieser Richtung Versuche anstellen lassen.

Theoretisches.

Der Nachweis der Existenz des Chlorschwefels ist ein weiteres Argument für die Vierwerthigkeit des Schwefels. Bekanntlich wurde dieses Element von Kekulé seines Verhaltens gegen Wasserstoff und Kohlenwasserstoff wegen als zweiwerthig angenommen, von Naquet, Würtz u. a. dasselbe jedoch bald als vierwerthig, von Butlerow, Erlenmeyer, Geuther, Kolbe als sechswerthig bezeichnet. Der chemische Werth des Schwefels hatte dasselbe Schicksal, wie die Werthigkeiten vieler anderer Elemente, welche nur aus den Verbindungen der organischen Chemie abgeleitet

waren. Sie pafsten wohl für diese, führten aber sofort auf Schwierigkeiten, wenn man sie auf die anorganische Chemie anwenden wollte. Formal allerdings liefsen sich manche anorganische Verbindungen auch aus diesen Werthigkeiten ableiten. Bei der Schwefelsäure und deren Derivaten war es z. B. nur nöthig, eine gegenseitige Bindung der Sauerstoffatome anzunehmen. Man hätte nun aber denken sollen, dafs, weil die beiden Hydroxylgruppen derselben sich völlig gleich verhalten, dieselben auch gleichartig gestellt sein müfsten, dafs also die Formel derselben

OH—O—S—O—OH

sei. Allein dann hätten offenbar alle Sulfonsäuren so zusammengesetzt sein müssen, dafs die Gruppe SO_3H vermittelst des Sauerstoffs und nicht vermittelst des Schwefels festgehalten wurde. Diefs widersprach aber dem Verhalten dieser Säuren *). Eine Säure C_6H_5—O—SO . OH müfste z. B. durch nascirenden Wasserstoff $C_6H_5(OH)$ liefern; die betreffende Benzolsulfonsäure giebt aber so kein Phenol, sondern Phenolmercaptan C_6H_5—SH und durch Oxydation dieses Körpers wird wiederum Benzolsulfonsäure erhalten. Daraus folgt offenbar, dafs der Schwefel mit dem Kohlenstoff verbunden ist und also die Benzolsulfonsäure C_6H_5—S—O—O.OH und die Schwefelsäure dem analog OH—S—O—O.OH zusammengesetzt ist. Durch die Zweiwerthigkeit des Schwefels sah man sich also veranlafst, die dem sonstigen Verhalten der Schwefelsäure nicht entsprechende Annahme zu machen, dafs ein Hydroxyl vom Schwefel, das andere vom Sauerstoff festgehalten werde. Noch unwahrscheinlicher als die Formel der Säure wurden diejenigen der Säurechloride. Diese mufsten nämlich die Constitution

*) Wenigstens nach Ansicht des Aufstellers dieser Formel.

$$Cl-S-O-O-OH$$ *)

$$Cl-S-O-O-Cl$$

haben, d. h. in der Verbindung SO_2Cl_2 mufste die Gruppe Chloroxyl (OCl) angenommen werden. Alle Verbindungen aber, in welchen letztere sicher nachgewiesen ist, wie Cl(OCl), HOCl, C_2H_5OOCl u. s. w. zeigen bekanntlich einen höchst unbeständigen Charakter, während das Chlorid SO_2Cl_2, wenn einmal gebildet, eine der beständigsten Verbindungen ist. Auch ist die Bildung desselben aus schwefliger Säure und Chlor im Sonnenlicht nach dieser Formel schwer verständlich. Dieselbe gleicht offenbar völlig der Bildung des Phosgens; ebenso wie sich bei diesem Kohlenoxyd und Chlor zu $COCl_2$ addiren, so verbinden sich bei jenem SO_2 und Cl_2 zu SO_2Cl_2. Die Formel Cl—S—O—O—Cl verlangt aber, dafs eine völlige Umlagerung der Sauerstoffmolecule der schwefligen Säure (S über O—O, Dreieck) eintritt. Die Formel Cl—O—S—O—Cl ist für diese Verbindung deshalb nicht möglich, weil sich aus derselben durch Feuchtigkeit oder concentrirte Schwefelsäure leicht die Verbindung SO_3HCl bildet :

$$SO_2Cl_2 + OH_2 = SO_2Cl(OH) + HCl,$$

$$SO_2Cl_2 + SO_2(OH)_2 = 2\,SO_2Cl(OH).$$

Nimmt man den Schwefel als sechswerthig an, so verschwinden diese Schwierigkeiten. Der Sauerstoff sowohl als das Chlor ist dann vollständig an Schwefel gebunden und alle Derivate der Schwefelsäure finden ihren einfachsten Ausdruck. Die Verbindungen, in welchen der Schwefel zwei- und vierwerthig erscheint, sind dann alle ungesättigte Verbindungen. Dafs gegen solche principiell nichts einzuwenden ist, habe ich früher **) gezeigt; dafs dieselben wirklich existiren, dafür

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1873, 227.

) Diese Annalen **164, 12.

hat Debray durch die Bestimmung der Dampfdichte des Molybdänpentachlorids und Roscoe in der letzten Zeit durch die des Vanadintetrachlorids einen neuen Beweis geliefert. Mit der Annahme ungesättigter Verbindungen ist zugleich, wie ich an einer anderen Stelle bewiesen *), diejenige von verschieden starken Intensitäten der betreffenden Anziehungsrichtungen verknüpft. Die Betrachtung der Verbindungen des Schwefels zeigt, dafs derselbe electropositiven Elementen gegenüber nur zwei Anziehungsrichtungen von so starker Intensität besitzt, dafs dieselben hinreichen, electropositive Atome festzubinden, während electronegativen Elementen gegenüber zwischen vier starken und zwei schwächeren Anziehungsrichtungen zu unterscheiden ist. Es bleibt dabei dahin gestellt, ob die Intensitäten der Anziehungsrichtungen ursprünglich einander gleich sind und erst dadurch eine ungleiche Stärke bekommen, dafs zu einigen derselben andere Atome hinzugetreten sind, oder ob sie von vornherein von einander verschieden sind. Es liefse sich vieles zu Gunsten der ersteren Ansicht geltend machen. — Es erscheint zunächst auffallend, dafs in Verbindungen wie SH_2, SC_2H_5H u. s. w., von welchen so zahlreiche homologe existiren, noch vier ungesättigte Affinitäten vorhanden sein sollen. Allein diefs Bedenken mufs verschwinden, wenn man sich vergegenwärtigt, dafs die Elemente im Allgemeinen nur eine verhältnifsmäfsig geringe Affinität zum Wasserstoff besitzen, dafs die meisten Metalle sich gar nicht mit letzteren vereinigen und dafs viele der existirenden Metalloïdwasserstoffverbindungen sich so leicht in höherer Temperatur zersetzen, während die Wasserstoffatome im Molecul, wie sich aus der indifferenten Natur dieses Elementes ergiebt, sehr fest gebunden sind. Die vier noch vor-

*) A. a. O.

handenen Anziehungsrichtungen des Schwefelwasserstoffs sind daher zu schwach, um die Molecule dieses Gases zu trennen, und, wenn sie im statu nascendi zugeführt werden, dem Vereinigungsstreben zu einem Molecul entgegen zu wirken. Bei vielen Verbindungen des Schwefels mit Kohlenwasserstoffen treten dagegen die freien Affinitäten sehr deutlich hervor. So verbindet sich namentlich Schwefeläthyl $S(C_2H_5)_2$ sehr leicht mit Jodäthyl und aus dieser Verbindung $S(C_2H_5)_3J$ läfst sich das betreffende Hydroxylderivat $S(C_2H_5)_3OH$ erhalten. Schon von Rathke ist darauf aufmerksam gemacht, wie sehr diese Verbindung der Zweiwerthigkeit des Schwefels widerspricht. Bei letzterer Annahme müfste man sie als moleculare Addition von Schwefeläthyl und Alkohol betrachten, eine Annahme, welche wohl Niemand den stark basischen Eigenschaften dieser Verbindung gegenüber im Ernst aufrecht zu erhalten vermöchte.

Bei den Verbindungen, in denen der Schwefel vierwerthig erscheint, treten die vorhandenen zwei freien Affinitäten noch deutlicher zu Tage. SO_2 läfst sich direct mit Sauerstoff zu SO_3 mit Chlor zu SO_2Cl_2, SO_3H_2 äufserst leicht mit Sauerstoff zu SO_4H_2 vereinigen. Die Verbindung SO_2Cl_2 bildet sich bekanntlich aus gasförmigem Chlor und schwefliger Säure nur im directen Sonnenlicht. Diefs erklärt sich vortrefflich bei der Annahme zweier freien Affinitäten der schwefligen Säure. Budde *) hat nämlich wahrscheinlich gemacht, dafs die Chlormolecule im Sonnenlicht theilweis in ihre Atome zerfallen. Dadurch ist der Widerstand, den die Anziehung der Chloratome im Molecul der Bildung von SO_2Cl_2 entgegensetzte, aufgehoben und die Vereinigung kann daher vor sich gehen.

---

*) Journ. für pract. Chemie (N. F.) 4, 227.

Der Schwefel ist also eigentlich sechswerthig, aber wegen der ungleichen Intensitäten der sechs Anziehungsrichtungen erscheint er auch zwei- und vierwerthig. Bei der Aufstellung von Formeln hat man daher über drei verschiedene Werthigkeiten zu verfügen. Dabei liegt allerdings die Möglichkeit nahe, und es ist diefs als Vorwurf gegen ein solches Verfahren vielfach ausgesprochen, mit grofser Willkür die Formeln aufzustellen, mit einer gröfseren, als wenn man nur eine Werthigkeit des Schwefels in Anwendung bringen darf. Hierfür giebt es jedoch ein genügendes Correctiv; sollen doch die chemischen Formeln nicht ein arithmetisches Zahlenspiel sein, das sich auf die Werthigkeit gründet, sondern den Bildungs- und Zersetzungsweisen der Körper einen kurzen Ausdruck verleihen. Als solche müssen sie sich (wie Kolbe hervorhebt) durch Worte ausdrücken lassen. Ich werde im Folgenden beispielsweise die Säuren des Schwefels und deren Derivate durch Formeln, wie sie meiner Ansicht entsprechend sind, darstellen :

1. *Schweflige Säure.*

Anhydrid	Hydroxylsäure	Salze der pyroschwefligen Säure
$\overset{IV}{S}O_2$	$\overset{IV}{S}O(OH)_2$	$(KO)\overset{IV}{S}O—O—\overset{IV}{S}O—(OK)$.

Chloride.

$SOCl_2$

$(SSCl_2)$.

2. *Schwefelsäure.*

Anhydrid	Hydroxylsäuren	Pyrosäure
$\overset{VI}{S}O_3$	$\overset{VI}{S}O_2(OH)_2$	$(HO)\overset{VI}{S}O_2—O—\overset{VI}{S}O_2(OH)$
$\left(SO_2\langle{}^{O}_{O}\rangle SO_2\,?\right)$	$SO(OH)_4$	
	$S(OH)_6$	

Uebersaure Salze

$(OK)_2OS\langle{}^{O}_{O}\rangle SO(OH)_2$

Chloride.

$SO_2OH . Cl$	$SO_2Cl—O—ClO_2S$
$SO_2Cl . Cl$	$SO_2Cl—O—Cl_3S$.

Nitroverbindungen.

$SO_2(OH)NO_2$ (Bleikammerkrystalle)

$NO_2 . SO_2—O—SO_2 . NO_2$ *)

$OH . SO_2—O—SO_2 . O . NO_2 + 2$ aq.

$NO_2SO_2—O—SO_2O . NO_2$.

Amidoverbindungen.

$SO_2NH_2 . NH_4O$

$SO_2(NH . OH)OK$.

Polythionsäuren.

(Wasserstoffschweflige Säure $\overset{II}{S}(OH)_2$ oder $H . O . \overset{IV}{S}(OH))$

Unterschweflige Säure $\overset{II}{S}(OH)—O—\overset{II}{S}(OH)$ oder $\overset{IV}{S}O(OH)—O—\overset{II}{S}H$

Tetrathionsäure
$\overset{II}{S}(OH)—O—\overset{II}{S}O$
$\qquad\qquad\quad |$
$S(OH)—O—SO$
oder
$\overset{IV}{S}O(OH)—O—S$
$\qquad\qquad\quad |$
$\overset{IV}{S}O(OH)—O—S$

Pentathionsäure
$\overset{II}{S}(OH)—O—\overset{II}{S}O \searrow$
$\qquad\qquad\qquad\quad > \overset{II}{S}$
$\overset{II}{S}(OH)—O—\overset{II}{S}O \nearrow$
$\overset{IV}{S}O(OH)—O—S \searrow$
$\qquad\qquad\qquad\quad > S$
$SO(OH)—O—S \nearrow$

(Schweflige Säure $\overset{IV}{S}O(OH)_2)$

Unterschwefelsäure
$\overset{IV}{S}O(OH) . O$
$\qquad\qquad\quad |$
$\overset{IV}{S}O(OH) . O$

Trithionsäure
$\overset{IV}{S}O(OH) . O \searrow$
$\qquad\qquad\quad > \overset{II}{S}$.
$\overset{IV}{S}O(OH) . O \nearrow$

Die von mir gegebenen Formeln für die Polythionsäuren scheinen mir die Eigenschaften und Bildungen derselben besser auszudrücken, als die früher dafür aufgestellten. Sie stützen sich auf die unterschweflige Säure und auf die schweflige Säure. Die Tetrathionsäure besteht aus zwei Moleculen unterschwefliger Säure, welche durch die betreffenden Hydroxylsauerstoffatome zusammengehalten werden, indem der Wasserstoff derselben ausgetreten. Die Pentathionsäure ist aus zwei Moleculen unterschwefliger Säure in der Art zusammengesetzt, dafs für je ein Hydroxylwasserstoff der beiden Molecule eine

*) In Bezug auf diese Verbindungen verweise ich auf Gmelin-Kraut, anorganische Chemie **1**, 2. Abtheil. S. 534 ff.

Affinität eines zweiwerthigen Schwefelatoms eingetreten ist. Unterschwefelsäure und Trithionsäure verhalten sich in derselben Weise zur schwefligen Säure wie die beiden vorhin genannten Säuren zur unterschwefligen Säure. Für die letztere Säure hat man seither die von Odling zuerst aufgestellte Formel $SO_2(SH)OH$ gebraucht, für die schweflige Säure vielfach die Formel $H.SO_2OH$. Veranlassung zur Annahme der letzteren war die Reaction von Strecker, dafs sich Sulfonsäuren durch Einwirkung von Alkoholjodiden auf schwefligsaure Salze bilden :

$$C_2H_5J + SO_3K_2 = C_2H_5KSO_3 + JK.$$

Mir scheint, dafs man hierbei auf eine Reaction zu viel Werth gelegt hat. Das ganze Verhalten der schwefligen Säure Basen und Alkoholen gegenüber spricht dafür, dafs dieselben zwei Hydroxylgruppen enthält. Sie bildet eben so gut wie jede andere zweibasische Säure saure und neutrale Salze, während sie durchaus keine besondere Neigung hat Schwefelmetalle zu bilden, was doch der Formel HSO_2OH nach statthaben sollte. Auch durch Oxydation der Schwefelmetalle durch Salpetersäure bilden sich schwefelsaure Salze, und dennoch glaubt Niemand, dafs deshalb das Metall in den schwefelsauren Salzen an Schwefel gebunden sei. Es wird so auch wohl bei der Strecker'schen Reaction eine Umlagerung stattfinden. Man vergegenwärtige sich nur die Leichtigkeit, mit welcher viele Isomere der aromatischen Reihe in einander übergehen; warum sollte nicht auch aus dem sauren schwefligsauren Aethyl mit eben solcher Leichtigkeit Aethylsulfonsäure entstehen können? Diefs wird auch dadurch noch wahrscheinlich gemacht, dafs nach den Angaben von Warlitz aus $SO{OC_2H_5 \atop OC_2H_5}$ durch Kalilauge in der Kälte äthylschwefligsaures Kali, in der Wärme äthylsulfonsaures Kali erhalten wird.

Wenn man der schwefligen Säure die Formel $H.SO_3H$ giebt, liegt es allerdings nahe, der unterschwefligen Säure die

Formel $SH.SO_2.OH$ zu geben; dieselbe drückt dann das nahe Verhältnifs dieser Säure zur schwefligen Säure und zum Schwefel sehr gut aus. Aber diese Formel fällt auch mit der der schwefligen Säure; ist in dieser keine Sulfongruppe enthalten, so ist nicht einzusehen, in welchem Verhältnifs die unterschweflige Säure zur Schwefelsäure stehen soll. Es bleiben dann nur noch zwei mögliche Formeln für dieselbe übrig: $S(OH)-O-(OH)S$ und $SO(OH)-O-SH$. Erstere drückt die Bildung der unterschwefligen Säure aus Zweifach-Chlorschwefel gut aus:

$$\begin{matrix} SCl_2 \\ SCl_2 \end{matrix} + 3\,OH_2 = \begin{matrix} S(OH) \\ S(OH) \end{matrix}\rangle O + 4\,HCl.$$

Letztere veranschaulicht sehr gut das leichte Zerfallen derselben in schweflige Säure und Schwefel resp. Schwefelmetall:

$$SO(OH)-O-HS = SO(OH)_2 + S$$

und umgekehrt die Bildung derselben aus schwefligsaurem Salz und Schwefel. Die Entstehung aus Zweifach-Chlorschwefel ist dann durch gleichzeitige Bildung von schwefliger Säure und Schwefel bedingt. Mir scheint diese letztere Formel den Vorzug zu haben.

Formeln für die Polythionsäuren haben Erlenmeyer *) und auch Mendelejeff **) in der neueren Zeit entwickelt. Letzterer leitet dieselben aus der Sulfongruppe SO_3H und substituirten Schwefelwasserstoffen ab, in derselben Weise wie sich die Carboxylsäuren aus substituirten Kohlenwasserstoffen ableiten. Diese Auffassung hat unzweifelhaft viel Geistreiches, aber sie ist eben nur dann möglich, wenn, was so eben als unwahrscheinlich hingestellt, schweflige Säure und unterschweflige Säure sich aus der Schwefelsäure ableiten. Es lassen sich unzweifelhaft vielfache Parallelen in der organischen und anorganischen Chemie ziehen, aber eben so unzweifelhaft hat jedes dieser

*) Verhandlungen des nat.-med. Vereins zu Heidelberg 5, 163.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 870.

Gebiete seine besonderen Eigenthümlichkeiten. In der organischen Chemie ist die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome vorherrschend, während in der anorganischen Chemie vielmehr die constituirenden Elemente durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten werden. Auf diese Weise bilden sich alle Anhydride, deren Elemente ungerade Werthigkeit besitzen, alle Pyrosäuren (Doppelsäuren), die so häufig vorkommen, alle Pyrochloride und alle zu diesen intermediäre Verbindungen. Es scheint mir deshalb auch wahrscheinlich, dafs eine solche oder ähnliche Bildung bei den Polythionsäuren anzunehmen ist. Die so abgeleiteten Formeln veranschaulichen die Bildung, Zersetzung und nahe Verwandtschaft dieser Säuren sehr gut. Die Bildung der Tetrathionsäure und der Unterschwefelsäure, welche beide einander analog sind, wäre folgende:

$$\begin{matrix} SO(OH){-}O{-}SK \\ SO(OH){-}O{-}SK \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} SO(OH){-}O{-}S \\ \vert \\ SO(OH){-}O{-}S \end{matrix} + 2\,JK$$

$$\begin{matrix} \overset{IV}{SO}.OH.OH \\ SO.OH.OH \end{matrix} + MnO_2 = \begin{matrix} SO.OH.O \\ \vert \\ SO.OH.O \end{matrix} + MnO + H_2O$$

$$= S_2O_6Mn + 2\,H_2O.$$

Die Bildung der Trithionsäure und Pentathionsäure kann, weil hier die Bildungsgleichungen complicirter sind, nicht so einfach veranschaulicht werden, doch tritt die nahe Verwandtschaft derselben mit denjenigen Körpern, aus welchen sie sich bilden, klar hervor. Die erstere Säure erhält man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf unterschwefligsaures Salz:

$$2\,S_2O_3K_2 + 3\,SO_2 = 2\,K_2S_3O_6 + S \text{ *)}$$

Man sieht nun zunächst, dafs:

$$\begin{matrix} SO(OH){-}O{-}SH \\ SO(OH){-}O{-}SH \end{matrix} = \begin{matrix} SO(OH)O \\ SO(OH)O \end{matrix}{>}S + SH_2.$$

Nun ist $3\,SO_2 = S_3O_6$; vereinigt sich diese Gruppe mit H_2 so entsteht noch ein Molecul $S_3O_6H_2$ und freier Schwefel:

*) Rathke, Jahresber. f. Chem. 1865, 164.

Bei der Pentathionsäure tritt die nahe Verwandtschaft und der leichte Uebergang zu Tetrathionsäure und Trithionsäure hervor:

$$\begin{matrix} SO(OH)-O-S \\ SO(OH)-O-S \end{matrix}\rangle S = \begin{matrix} SO(OH)-O-S \\ | \\ SO(OH)-O-S \end{matrix} + S$$

$$= \begin{matrix} SO(OH)O \\ SO(OH)O \end{matrix}\rangle S + 2\,S.$$

Bekanntlich zerfallen alle Polythionsäuren (von S_3 an) in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure. Diese Zersetzung schien mir, weil dabei das ganze Molecul vollständig zerfällt, von geringerer Bedeutung für die Aufstellung der Formel zu sein. Jedenfalls stehen alle diese Säuren der schwefligen und unterschwefligen Säure, weil sie sich durch einfache Processe aus diesen bilden, bedeutend näher als der Schwefelsäure.

Die Resultate obiger Untersuchung lassen sich kurz dahin zusammenfassen:

1. Bei —22° nimmt Schwefelsulfochlorid S_2Cl_2 gerade so viel Chlor auf, als der Formel SCl_4 entspricht.

2. Das so erhaltene Product hat die Eigenschaft einer chemischen Verbindung, doppelte Umsetzungen einzugehen.

3. Die Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels nimmt mit steigender Temperatur sehr schnell zu; dieselbe zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Dissociation gasförmiger Körper. Die Dissociation des Zweifach-Chlorschwefels ist bedeutend langsamer; sie läfst sich von + 20 bis 85° und von 90 bis 130° durch gerade fast parallele Linien ausdrücken und zeigt zwischen 85 und 90° eine plötzliche Zunahme.

4. Durch Einwirkung von Vierfach-Chlorschwefel auf Sulfurylhydroxylchlorid wird die früher von Millon auf andere Weise erhaltene Verbindung $S_2O_3Cl_4$ mit grofser Leichtigkeit gebildet. Dieselbe, das Schwefeloxytetrachlorid, hat dieser Bildung zufolge die Constitution $SO_2Cl-O-SCl_3$. Diefs Chlorid

unterscheidet sich von allen Oxychloriden dadurch, dafs es mit Schwefelkohlenstoff Phosgen entwickelt.

Beim Schlufs dieser Abhandlung kann ich nicht umhin, Herrn O. Schifferdecker für seine werthvolle Unterstützung beim Ausführen der experimentellen Arbeit und Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer für seinen allezeit bereitwilligst ertheilten Rath meinen besten Dank auszudrücken.

Carlsruhe, chem. Laboratorium des Polytechnicums den 23. Juli 1873.

Untersuchungen über die Natur und Constitution der Gerbsäure;

von *Hugo Schiff.*

Eingelaufen den 28. Juli 1873.

Berzelius hat vor nahezu 50 Jahren die ersten Analysen der Gerbsäure geliefert. Heute noch, nachdem so viele Forscher und mit vollkommeneren Hülfsmitteln sich mit diesem Körper beschäftigt haben, geben uns die Berzelius'schen Analysen, nach dem jetzigen Atomgewicht des Kohlenstoffs umgerechnet, einen vollgültigen Ausdruck für die procentische Zusammensetzung des Gallengerbstoffs. Auch die Zusammensetzung der dem Gerbstoff am nächsten stehenden Derivate, Gallussäure, Rufigallussäure und Ellagsäure, ist durch mehrfache Analysen sicher gestellt; aber die Beziehungen dieser Derivate, und namentlich der Gallussäure, zur Gerbsäure ist bis heute Gegenstand der Controverse geblieben.

Dafs bei der Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure ein gummiartiger Körper, ein Kohlehydrat, gebildet werde, wurde bereits früher mehrfach vermuthet. Es sind gerade 20 Jahre, dafs der soeben erst der Wissenschaft entrissene A. Strecker diese Vermuthung zur Gewifsheit erhoben hat; er wies aufserdem nach, dafs dieses Kohlehydrat nichts anderes als Glycose sei. Die bekannte Gleichung :

$$C^{27}H^{22}O^{17} + 4\,H^{2}O = 3\,C^{7}H^{6}O^{5} + C^{6}H^{12}O^{6},$$

womit Strecker zuletzt die Umwandlung der Gerbsäure und ihre Beziehung zur Gallussäure ausdrückte, war das Resultat einer mit der bekannten experimentellen Geschicklichkeit jenes Forschers wohl durchgeführten Untersuchung, deren Ergebnisse mit den anderweitig über die Gerbsäure bekannten Thatsachen ohne Zwang in genügende Uebereinstimmung gebracht werden

konnten. Diese Ergebnisse wurden aufserdem in so abgerundeter Form vorgetragen; das Bedürfnifs nach einer bestimmten Ansicht über eine Substanz, welche in dem Pflanzenkörper eine so wichtige Rolle zu spielen scheint, war ein so allgemein gefühltes; die Thatsache, dafs auch andere augenscheinlich den Gerbstoffen nahe stehende Pflanzenstoffe sich als Zuckerpaarungen herausstellten, eine gerade zu jener Zeit so vielfach erkannte, dafs jener Ausdruck für die Beziehungen zwischen Gerbsäure und Gallussäure ohne Schwierigkeit von fast allen Chemikern angenommen wurde und die meisten Chemiker auch selbst dann noch daran festhielten, als bereits gegründete Bedenken gegen die Vollgültigkeit des von Strecker gegebenen Ausdrucks geltend gemacht wurden.

Nach der Strecker'schen Gleichung sollte die Gerbsäure bei ihrer Umwandlung 82,5 pC. bei 100° getrockneter Gallussäure und 29,1 pC. bei 100° getrockneter Glycose liefern. Strecker befand sich im Besitz eines sehr zuckerreichen Gerbstoffs, welcher ihm bis zu 22 pC. Glycose lieferte. Andere Forscher erhielten aus Gerbstoffen, welche physikalisch und chemisch sich wie der von Strecker angewandte verhielten, viel geringere und überdiefs wechselnde Mengen von Glycose. Dagegen wurde allgemein mehr Gallussäure erhalten, als die Strecker'sche Gleichung erforderte, und auch hier lieferten verschiedene Präparate von Gerbsäure wechselnde Mengen von Gallussäure. W. Knop erhielt bis zu 95 pC. und Stenhouse gebot über Gerbstoff, welcher sich fast seiner ganzen Menge nach in Gallussäure überführen liefs. Hiernach konnte die Strecker'sche Formel nur für ausnahmsweise zuckerreiche Gerbsäure, wie sie aber in der That Niemand in Händen gehabt hatte, einen Ausdruck für die Umsetzung abgeben; für andere Gerbsäure und zwar für die in den meisten Fällen vorkommende war die Gleichung nicht zutreffend, oder sie war es nur theilweise, und in diesem letz-

teren Falle mufste noch eine andere Verbindung in reichlicher Menge zugegen sein, welche im Stande war, sich in anderer Weise in Gallussäure umzuwandeln. Die Beziehungen zwischen Gerbsäure und Gallussäure konnten also nicht als durch die Strecker'sche Gleichung in ganz allgemein gültiger Weise festgestellt betrachtet werden; ein solcher allgemein gültiger Ausdruck, in welchem vielleicht der von Strecker gegebene als einzelner Fall enthalten sein konnte, mufste noch gefunden werden.

Die gleichzeitig mit der Untersuchung von Strecker durch E. Robiquet gemachte Angabe, es sei die Umsetzung der Gerbsäure in Gallussäure nur als eine unter Wasseraufnahme vor sich gehende Umlagerung der Bestandtheile aufzufassen, konnte sich keine allgemeinere Anerkennung verschaffen. Sie war mehr das Resultat speculativer Betrachtungen als dasjenige experimenteller Untersuchung. Gerade das von Robiquet hervorgehobene Thatsächliche, dafs es ihm nämlich niemals gelungen sei, aus Gerbsäure mehr als 50 pC. Gallussäure zu erhalten, während sich die andere Hälfte in eine schleimige Masse verwandele, gerade diese Thatsache, welche er seinen Betrachtungen zu Grunde legte, war es, welche die meisten Chemiker zu der wohl nicht unbegründeten Meinung veranlafsten, es sei in den Robiquet'schen Angaben nichts enthalten, was als Basis für eine bestimmtere und zutreffendere Ansicht über die Natur der Gerbsäure angesprochen werden könne.

Ganz anders aber verhielt es sich mit den Untersuchungen, welche Rochleder, zum Theil in Gemeinschaft mit Kawalier, im Jahre 1858 veröffentlichte. Dieselbe Gerbsäure konnte durch ein systematisches Reinigungsverfahren, welches im Wesentlichen auf fractionirter Fällung einer Gerbsäurelösung durch Salzsäure und durch Bleiacetat beruhte, in als reinere betrachtete Antheile zerlegt werden, welche einen stets ab-

nehmenden Zuckergehalt zeigten. Es konnte derselbe auf 10 und schliefslich bis auf 4 pC. herabgedrückt werden, ohne dafs die Gerbsäure hierdurch in ihrem physikalischen oder chemischen Verhalten eine Veränderung erlitten hatte. Wir haben es hier mit den Resultaten einer Untersuchung zu thun, welche zum Mindesten dieselbe Berücksichtigung beanspruchen kann, wie die Strecker'sche, und eine vollständig berechtigte Folgerung aus diesen Resultaten war es, wenn Rochleder sich dahin aussprach, die Gerbsäure sei nicht den Körpern wie Salicin, Phloridzin u. s. w. vergleichbar, es sei weit eher anzunehmen, dafs Tannin und Gallussäure in einem ähnlichen Verhältnifs zu einander stünden wie etwa Dextrin und Glycose, oder doch nahezu so. Rochleder hat indessen späterhin nichts veröffentlicht, was auch für ein solches Verhältnifs beweisend gewesen wäre.

Mit Berücksichtigung des Mangels der Krystallisationsfähigkeit ist Hlasiwetz eher geneigt, das Tannin als ein Dextrinid oder Gummid zu betrachten (diese Annalen **143**, 293). Für den Fall es sich indessen später herausstellen sollte, dafs die Gerbsäure kein Kohlehydrat enthält, glaubt Hlasiwetz, dafs die Ansicht von Rochleder einer etwas bestimmteren Fassung fähig sei. Die meisten Chemiker hatten inzwischen das Dextrin, die Stärke u. s. w. als Polyglycoseanhydride aufgefafst und hierauf fufsend sagt Hlasiwetz : „Ist das Tannin kein Glycosid, dann könnte es leicht eine Digallussäure sein, die der Gallussäure so entspricht, wie der Diäthylenalkohol dem gewöhnlichen Glycol.“ Wir werden später sehen, dafs die Ansicht von Hlasiwetz sich dem wirklichen Verhalt am meisten genähert hat.

Wenn die meisten Chemiker auch nach der Veröffentlichung der Untersuchungen von Rochleder immer noch an der von Strecker gegebenen Gleichung festhielten, so war diefs wohl nicht darin begründet, dafs sie etwa den Strecker-

schen Ausdruck als den richtigeren betrachtet hätten; es läfst sich diefs vielmehr nur in der Weise erklären, dafs die Meisten nicht gern auf einen bequemen, und doch im Allgemeinen den Thatsachen wenigstens qualitativ sich anschliefsenden Ausdruck verzichten wollten, um zu einer unbestimmten Auffassung zurückzukehren, welche einen Ausdruck in einfacher Formelgleichung damals nicht zuliefs. Spätere Veröffentlichungen von J. Löwe (1868) über die Zersetzung des gallussauren Silbers und über die Einwirkung von Arsensäure auf die Gallussäure, enthielten allerdings Manches, was nach kritischer Sichtung dazu hätte dienen können, die von Rochleder und Hlasiwetz als möglich geäufserte Ansicht einer bestimmteren thatsächlichen Begründung entgegen zu führen. Der Umstand jedoch, dafs Löwe den Uebergang von Gerbsäure in Gallussäure als auf einem Reductionsvorgang beruhend betrachtete, war den vorliegenden Thatsachen zu wenig entsprechend, und die von ihm beschriebenen Reactionen überhaupt einer übersichtlichen zusammenhängenden Darlegung in Formelgleichungen zu wenig zugänglich, als dafs seine sonst sehr wichtigen Mittheilungen bei der Discussion der Gerbsäurefrage einen bestimmten, oder auch nur einen bestimmenden Einflufs hätten gewinnen können.

So bot uns nun die Geschichte der Gerbsäure ein Beispiel von scheinbar sich widersprechenden Angaben, wie wohl schwerlich eine andere so vielfach untersuchte Verbindung. Thatsache ist, dafs der Gallengerbstoff Glycose enthält, aber die Löslichkeit in Weingeist und in weingeisthaltigem Aether, worin die Glycose sich nur äufserst wenig löst, lassen ersehen, dafs die Glycose nicht im unverbundenen Zustand darin enthalten ist, wohl aber in Form eines Glycosids. Andererseits finden wir, dafs der Glycosegehalt durch geeignete Verfahren bedeutend vermindert werden kann, ohne dafs die Eigenschaften des Gerbstoffs hierdurch verändert würden. Diese Eigen-

schaften können also nicht einem Glycoside als solchem zukommen, sondern dem im Glycosid mit Zucker verbundenen Körper, oder auch wohl beiden. Während also viele Chemiker ohne Anstand das Tannin als Glycosid ansprechen, glauben sich Andere, zum Theil unter Berufung auf dieselben Thatsachen, vollkommen berechtigt, die Glycosidnatur der Gerbsäure in Frage zu stellen oder geradezu zu leugnen, und nach so vielen und so mannigfaltigen Untersuchungen über die Gerbsäure bleibt uns immer noch die schon so lange gestellte und bis heute nicht gelöste Frage : Welches ist die Natur und die Constitution der Gallengerbsäure? Mit den im Folgenden mitzutheilenden Beobachtungen beabsichtige ich einen Beitrag zur endlichen Lösung dieser Frage zu liefern.

Ob die Gerbsäure ein Glycosid sei, mit anderen Worten, ob der Glycosegehalt für die für die Gerbsäure als charakteristisch betrachteten Reactionen wesentlich sei, kann auf zwei Wegen entschieden werden. Man kann entweder versuchen, durch das von Rochleder vorgeschlagene oder durch ein anderes Reinigungsverfahren den Zuckergehalt noch mehr herabzudrücken und ihn vielleicht gänzlich zu eliminiren, oder man sucht Gerbsäure in einer anderen Weise darzustellen, welche von Anfang an die Glycose ausschliefst. Das hier am nächsten Liegende und am directesten Beweisende wäre die Umwandlung von Gallussäure in Gerbsäure. Von Beobachtungen, welche auf die Möglichkeit einer solchen Umwandlung hindeuten, besitzen wir nur die Mittheilungen von Löwe aus den Jahren 1867 und 1868. Wir haben derselben bereits oben erwähnt und angedeutet, warum die aus jenen interessanten Beobachtungen gezogenen Schlüsse keinen Einflufs auf die Lösung der Frage gewinnen konnten. Was nun die Beobachtungen selbst betrifft, so giebt Löwe zuerst an (1867) dafs bei der Umsetzung von mit Baryt gesättigter Gallussäure mit Silbernitrat sich metallisches Silber ausscheide

und sich in der Flüssigkeit neben unveränderter Gallussäure noch Ellagsäure und eine Substanz vorfinde, welche die chemischen Reactionen der Gerbsäure zeige. Dafs diese Substanz wirklich Gallengerbsäure sei, wird übrigens von Strecker in einer Notiz im Jahresbericht für 1868, S. 559 in Abrede gestellt; offenbar betrachtet aber Strecker als Gallengerbsäure nur das Glycosid, für welches er seine Formel aufgestellt hatte.

In einer zweiten Mittheilung bespricht Löwe (1868) die Einwirkung der Arsensäure auf Gallussäure. In nicht zu concentrirter wässeriger Lösung entstehe wenig Ellagsäure unter Reduction der Arsensäure. Gröfsere Menge von Ellagsäure entstehe erst beim Erhitzen der trockenen Substanzen auf 120°; zugleich bilde sich eine dem Catechin ähnliche Substanz und die amorphe Verbindung von den Reactionen der Gerbsäure. Dafs diese Substanz wirklich Gerbsäure war, ist mir kaum zweifelhaft, aber es ist diefs doch nicht in unzweideutiger Weise nachgewiesen worden. Die Bildungsweisen sind übrigens keine einfachen und namentlich die Zersetzung des gallussauren Silbers eine ziemlich verwickelte. Die Mittheilungen von Löwe beweisen, dafs aus Gallussäure eine wie Gerbsäure sich verhaltende und vielleicht mit ihr identische Substanz gewonnen werden kann; aber sie lehren gar nichts über den Vorgang, welchem jene Substanz ihre Entstehung verdankt. Wir werden übrigens weiter unten auf die Beobachtungen von Löwe zurückkommen und namentlich zeigen, dafs ein wichtiger Umstand bei denselben übersehen worden ist.

Gallussäure und Phosphoroxychlorid.

Von einer bestimmten Ansicht über die Beziehung zwischen Gerbsäure und Gallussäure ausgehend, habe ich diese letztere der Einwirkung des Phosphoroxychlorids unterworfen. Durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigte, gepul-

verte und entwässerte Gallussäure wurde in einer geräumigen Kochflasche mit Phosphoroxychlorid bis zur Consistenz eines sehr dünnen Breies vermischt. Die Kochflasche war mittelst einer Caoutchoucröhre an dem unteren Ende eines Rückflufskühlers beweglich befestigt. Sie wurde im Oelbade unter öfterem Umschütteln sehr allmälig auf 115° bis 120° erwärmt und einige Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Als das einzige flüchtige Product der Reaction entwickelte sich eine reichliche Menge von Salzsäuregas, zu dessen Absorption das obere Ende des Kühlers mit einem Cylinder verbunden wurde, welcher mit durch Sodalösung gelöschtem Kalk gefüllt war. Man betrachtet die Reaction als beendigt, sobald sich nur noch sehr geringe Mengen von Salzsäure entwickeln. Die Gallussäure ist dann in ein gelbes Pulver umgewandelt, von welchem man einen Theil des überschüssigen Oxychlorids abgiefsen kann, während sich ein anderer Theil durch Destillation im Oelbade wiedergewinnen läfst. Das fast trockene gelbe Pulver kann durch Abschwämmen mit alkohol- und wasserfreiem Aether leicht von der an den Wänden des Gefäfses festsitzenden Metaphosphorsäure getrennt werden. Man wäscht das Pulver mehrmals mit absolutem Aether und erwärmt es zuletzt zur Austreibung des Aethers in einem Strom trockener Luft.

Das trockene gelbe Pulver wurde in verschiedenartiger Weise weiter verarbeitet. Am Besten läfst man die gelbe Substanz einen Tag lang in dünner Schicht an feuchter Luft stehen, wobei sie sich weifs färbt. Die weifse Masse wird dann allmälig in wenig kalten Wassers eingetragen; die selbst bei vermindertem Druck sehr schwierig filtrirende Lösung wird nach 24 Stunden von einer geringen Menge Gallussäure abgegossen und mit Kochsalzpulver versetzt, wobei sich ein grofser Theil des Gelösten ausscheidet. In anderen Fällen habe ich die gelbe Masse, ohne sie erst mit Aether auszuwaschen, unter guter Abkühlung von aufsen allmälig durch Einwerfen von

Eisstücken verflüssigt. In der entstehenden Lösung von Phosphorsäure und Salzsäure ist das Product der Reaction sehr wenig löslich und scheidet sich als harzige Masse ab. Diese Methode ist übrigens weniger zu empfehlen als die erster-wähnte. Weniger praktisch zeigte sich ein drittes Verfahren, wobei man nach der Zersetzung durch Eis, die ganze Masse durch Wasserzusatz in Lösung brachte und dann die Säuren durch Sodapulver in Natriumphosphat und Chlornatrium verwandelte. Die nach einem dieser Verfahren abgeschiedene meist harzige Masse wird einige Male mit concentrirter Kochsalzlösung gewaschen, dann mit etwa dem gleichen Volum Kochsalzpulver gemengt, um sie zäher zu machen und endlich unter der Luftpumpe ausgetrocknet. Der Zusatz von festem Kochsalz macht die Masse nun auch leichter pulverisirbar. Man zieht mit absolutem Alkohol aus, verdunstet auf ein kleines Volum und setzt etwa das 15- bis 20-fache Volum an Aether zu. Nach einem Tage hat sich Kochsalz und Gallussäure ausgeschieden. Von der hiervon abgegossenen Lösung wird der Aether abdestillirt. Es bleibt eine röthliche amorphe Masse, welche die letzten Antheile von Alkohol sehr hartnäckig zurückhält und zu deren Entfernung man die Substanz zweimal auf warmem Sand unter die Luftpumpe bringt. Man erhält schliefslich einen röthlichen, brüchigen, glasigen, in Weingeist und in Wasser sehr löslichen Rückstand. In kleinen Mengen kann man ihn fast farblos erhalten, wenn man die aus wässeriger Lösung durch Bleiacetat gefällte Verbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die durch einen Kohlensäurestrom vom Schwefelwasserstoff befreite Lösung im Vacuum abdampft. In dieser Weise erhält man eine silberglänzende schwammig aufgetriebene Masse.

Bei Anwendung überschüssigen Oxychlorids ist die Umwandlung der Gallussäure vollständig. Die im Verlauf der Verarbeitung auskrystallisirende Gallussäure ist durch die Ope-

ration selbst zurückgebildete. Anfangs habe ich in dieser Weise etwa 10 pC. der Gallussäure wieder erhalten. Später, als ich jede Erwärmung sorgfältig vermied, betrug die Menge der auskrystallisirenden Gallussäure nur ein Geringes. Gleichwohl erhält man kaum die Hälfte der angewandten Gallussäure an Umwandlungsproduct. Bei den häufigen Waschungen mit Salzwasser geht nämlich ein grofser Theil desselben in die Waschwasser über und kann aus denselben nicht in einfacher und lohnender Weise abgeschieden werden. Man thut am Besten, die gesammelten Waschwasser mit etwas Salzsäure kochen zu lassen; man erhält dann beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von leicht zu reinigender Gallussäure.

Das Umwandlungsproduct, welches in oben angegebener Weise aus dem bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Gallussäure entstehenden Körper erhalten wird, ist amorph, geruchlos, von stark adstringirendem Geschmack, leicht pulverisirbar, etwas hygroscopisch und leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich dagegen in absolutem Aether. Mit rohem, Alkohol und Wasser enthaltendem Aether bildet sie einen dicken Syrup. Die nicht zu verdünnte wässerige Lösung wird durch Mineralsäuren *) und verschiedene Salze in Flocken

*) Die Niederschläge, welche Mineralsäuren in wässerigen Gerbsäurelösungen erzeugen, sind von Berzelius als wirkliche Verbindungen beider Substanzen betrachtet worden. Strecker fand, dafs die Schwefelsäurefällung nach dem Auspressen nur kleine Mengen von Säure zurückhält und dafs der durch Salzsäure erzeugte Niederschlag alle Säure schon im Vacuum über Aetzkalk verliert, und er spricht deshalb jene Niederschläge nur als Gemenge an. Es ist indessen von Strecker nicht nachgewiesen worden, ob die frisch erzeugten, noch in der Lösung befindlichen Niederschläge nicht etwa ätherartige Verbindungen seien, welche sich schon beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit und beim Trocknen wieder in ihre Bestandtheile zersetzen. Um hierüber zu einer bestimmten Ansicht zu gelangen, habe ich durch Herrn Guareschi folgenden Versuch anstellen lassen. Eine 20procen-

gefällt; sie fällt Stärkekleister und entfärbt Jodstärke; in den Lösungen von Alkaloïden, albuminösen Substanzen und von Leim entstehen käsige Niederschläge. Die Leimfällung ist in überschüssiger Leimlösung löslich. Mit Eisenchlorid erfolgt schwarzblaue Färbung, mit Metallsalzen gelatinöse Niederschläge. Bei der trockenen Destillation bildet sich reichlich Pyrogallussäure. Beim Kochen mit mäfsig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erfolgt *vollständige* Umwandlung in Gallussäure. Letztere zeigt nicht die geringste Verschiedenheit von gewöhnlicher Gallussäure; sie konnte durch Phosphoroxychlorid wieder dieselbe Umwandlung erleiden und mit *derselben* Menge Gallussäure wurde sie *drei* Mal nach einander vorgenommen. Die hierbei gesammelten Waschwasser enthielten weder Glycose noch sonst einen zuckerartigen Körper. Diese letztere Reaction ausgenommen zeigt unsere Substanz vollkommen das Verhalten der Gerbsäure und ich habe diefs in der That in jeder Beziehung bestätigt gefunden. Die einzige Differenz, welche ich auffinden konnte, ist die, dafs die aus Gallussäure erhaltene Substanz bei etwa 110 bis 115° erweicht, während die natürliche (zuckerhaltige) Gerbsäure bei dieser Temperatur noch fest ist.

Ich stehe nicht im Geringsten an, die so erhaltene Substanz als *mit Gerbsäure identisch* anzusprechen, und betrachte es als erwiesen, *dafs der Glycosegehalt für die der Gerbsäure gewöhnlich zugeschriebenen charakteristischen Reac-*

---

tige wässerige Gerbsäurelösung wurde mit dem doppelten Volum einer Schwefelsäure vermischt, welche genau 10 Proc. Anhydrid enthielt. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte wurde in einer Probe der klaren Flüssigkeit die Schwefelsäure bestimmt. Es fand sich fast genau $^{2}/_{3}$ der Anfangs darin enthalten gewesenen Menge. Es geht also keine wesentliche Menge Säure in die Zusammensetzung des Niederschlags ein und die Bildung desselben beruht, wie bereits Strecker annahm, darauf, dafs die Gerbsäure in verdünnten Mineralsäuren weniger löslich ist, als in reinem Wasser.

tionen durchaus unwesentlich, und also die vollkommen reine Gerbsäure kein Glycosid ist.

Bei den Elementaranalysen erfolgte einige Male unvollständige Verbrennung wegen einer Spur anhängender Phosphorsäure. Die Snbstanz wurde daher im Platinschiffchen mit pulverigem Kupferoxyd gemengt. Die mit Substanzen von drei verschiedenen Bereitungen erhaltenen Werthe bewegen sich in folgenden Grenzen :

Kohlenstoff 51,7 bis 52,3 pC.

Wasserstoff 3,8 bis 4,1 pC.

Trotz des mangelnden Zuckergehalts zeigen diese Zahlen eine auffallende Uebereinstimmung mit den von verschiedenen Forschern ausgeführten Analysen zuckerhaltiger natürlicher Gerbsäure.

Betrachtet man die Wirkung des Oxychlorids als auf Wasserentziehung beruhend und sucht man mit Zugrundelegung obiger Zahlen nach einer Formel, welche den Beziehungen zur Gallussäure in möglichst einfacher Weise Rechnung trägt, so gelangt man zu folgender Formel :

$$\underset{\text{Gallussäure}}{2\,C^7H^6O^5} - H^2O = \underset{\text{Gerbsäure.}}{C^{14}H^{10}O^9}$$

Diese Formel der Gerbsäure verlangt :

Kohlenstoff	52,2
Wasserstoff	3,1
Sauerstoff	45,7
	100,0

und die Gerbsäure ist hiernach ein erstes Anhydrid aus zwei Moleculen Gallussäure, also *Digallussäure.*

Es ist übrigens nicht das erste Mal, dafs die Formel $C^{14}H^{10}O^9$ für die Gerbsäure vorgeschlagen wird. Unter den vielen für die Gerbsäure aufgestellten Formeln hat Mulder (Jahresbericht für 1848, S. 524) diese Formel gegeben. Es wurde damals als eher gegen dieselbe sprechend betrachtet, dafs man genöthigt sei, drei verschiedene Ammoniaksalze und

fünf Bleisalze anzunehmen. Diese damals zu complicirt erscheinenden atomistischen Verhältnisse werden aber heute den jetzt als richtig betrachteten Ansichten vollkommen entsprechend angesehen. Rochleder stellte gleichzeitig Formeln für die Gerbsäuren aus Kaffee und Thee auf, welche mit der Mulder'schen Gerbsäureformel einigen Zusammenhang erkennen lassen. Da indessen Mulder seine Formel nur als einfachsten Ausdruck für die analytischen Ergebnisse betrachtete und mit derselben keine bestimmtere theoretische Ansicht verband, so nahm er 10 Jahre später (Jahresbericht für 1858, S. 261) die Formel $C^{14}H^{12}O^{9}$ als richtiger an, und es geschah diefs gerade wieder, um einen Zusammenhang zwischen der Gerbsäure und den von Mulder damals untersuchten Kaffeegerbsäuren hervortreten zu lassen.

Das Endresultat der Einwirkung des Oxychlorids auf Gallussäure kann durch die Gleichung :

$$4\,C^{7}H^{6}O^{5} + POCl^{3} = 2\,C^{14}H^{10}O^{9} + PHO^{3} + 3\,HCl$$

ausgedrückt werden; dieses Endresultat wird aber erst durch mehrere Zwischenreactionen erreicht. Für die Beurtheilung des Bildungsprocesses haben vielleicht einige Versuche Interesse, welche ich im Anfang als Vorversuche anstellte, ehe ich bei der oben beschriebenen Methode stehen blieb. Ich rieb nämlich zuerst 2 Molecule Gallussäure in einer auf 60 bis 70° erwärmten Schale mit 1 Molecul Phosphoroxychlorid zusammen und fügte später allmälig weitere Mengen von Gallussäure zu. Hierbei beobachtete ich, dafs die Mischung 2 : 1 Salzsäure entwickelte und die Anfangs breiige Masse nach einiger Zeit wieder fest wurde. Liefs man diese Masse sich allmälig im Verlauf mehrerer Tage mit der Feuchtigkeit der Luft zersetzen, so wurde die Gallussäure gröfstentheils zurückgebildet und es fanden sich nur sehr geringe Mengen Gerbsäure. Fügte man aber zu der fest gewordenen Masse weitere 2 Molecule Gallussäure und rieb sie damit bei allmälig

bis 100° steigender Temperatur zusammen, so erfolgte weitere Entwickelung von Salzsäure, und nun enthielt das Gemisch gröfsere Mengen von Gerbsäure neben unveränderter Gallussäure. Es scheint hiernach, dafs zuerst ein Rest des Oxychlorids sich an die Gallussäure anlagert, etwa

$$2\,C^7H^5O^4.OH + POCl^3 = 2\,HCl + \begin{matrix}C^7H^5O^4.O\\C^7H^5O^4.O\end{matrix}\!\!>POCl$$

und dafs diese Verbindung dann wasserentziehend auf eine neue Menge Gallussäure wirkt :

$$C^{14}H^{10}O^{10}.POCl + 4\,C^7H^6O^5 = 3\,C^{14}H^{10}O^9 + PH^3O^4 + HCl.$$

Bei überschüssigem Oxychlorid wirkt dieses dann auf die Phosphorsäure wasserentziehend :

$$2\,PH^3O^4 + POCl_3 = 3\,PHO^3 + 3\,HCl$$

und verwandelt sie in Metaphosphorsäure, wie ich diefs früher direct nachgewiesen habe.

Nachdem ich später gefunden hatte, dafs die Gerbsäure sich mit einem Residuum (POCl) des Oxychlorids verbinden kann, bin ich von Neuem auf diese Versuche zurückgekommen. Es war mir namentlich darum zu thun, die oben angenommene und mit grofser Wahrscheinlichkeit zuerst entsteheude Verbindung $C^{14}H^{10}O^{10}$.POCl rein darzustellen. Es ist mir aber nicht gelungen, sie von der vorhandenen Gallussäure zu trennen, da Lösungsmittel sogleich zersetzend wirken. Als Stütze für die Hypothese mag aber die Thatsache dienen, dafs die Gerbsäure in der That eine solche Verbindung bildet. Die früher erwähnte gelbe Verbindung, welche bei Einwirkung von überschüssigem Oxychlorid auf Gallussäure entsteht und welche durch mehrmaliges Waschen mit absolutem Aether von anhängendem Oxychlorid befreit wurde, ist nämlich Gerbsäure $C^{14}H^{10}O^9$, worin zwei Wasserstoffatome durch den Rest POCl vertreten sind, also $C^{14}H^8O^9$, POCl. Man kann dieselbe Verbindung direct durch Erwärmen von trockener Digallussäure mit Phosphoroxychlorid erhalten. Mit Wasser zersetzt sie sich in Gerbsäure, Phosphorsäure und Salzsäure :

$$C^{14}H^{8}O^{9}, POCl + 3\,H^{2}O = C^{14}H^{10}O^{9} + PH^{3}O^{4} + HCl.$$

Unter gewissen Verhältnissen aber entsteht ein erstes Anhydrid der Gerbsäure $C^{14}H^{8}O^{8}$, d. h. die Zersetzung erfolgt ganz in dem Sinne der Reaction, welche ich oben für die Bildung der Digallussäure angenommen habe.

Zur Analyse dieser Verbindung wurden gewogene Mengen durch Kochen mit Wasser und Magnesia zersetzt. Es geht nur Chlormagnesium in Lösung, dessen Menge als Magnesiumpyrophosphat bestimmt wurde. Das Ungelöste enthält Magnesia zum Theil frei, zum Theil gebunden an Gerbsäure und an Phosphorsäure. Dieser Niederschlag wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die organische Substanz durch Kochen mit etwas Salpetersäure zerstört und schliefslich die Phosphorsäure ebenfalls als Pyrophosphat gewogen. Auf diese Weise erhielt ich nach zwei Waschungen mit Aether :

9,1 pC. Cl und 7,7 pC. P,

nach vier Waschungen :

8,2 pC. Cl,

nach sechs Waschungen :

7,7 pC. Cl und 7,6 pC. P,

nach zwölf Waschungen :

7,2 pC. Cl und 7,2 pC. P.

Zwei direct aus Digallussäure dargestellte Präparate enthielten :

9,2 pC. Cl und 8,9 pC. Chlor.

Die Formel $C^{14}H^{8}O^{9}, POCl$ verlangt :

8,8 pC. Cl und 7,7 pC. P.

Die Verbindung ist so sehr leicht zersetzbar, dafs eine bessere Uebereinstimmung nicht erwartet werden kann. Bei der Zersetzung an feuchter Luft geht die rein gelbe Farbe der Verbindung allmälig in eine weifse über. In zugeschmolzenen Röhren hält sie sich unverändert. In trockenem Ammoniak erhitzt sie sich; die Menge aufgenommenen Ammoniaks

stimmte in den einzelnen Versuchen nicht überein. Nach der Behandlung mit Wasser erhält man nur Ammoniaksalze. Auch mit Anilin konnte kein gut ckarakterisirtes Product erhalten werden. Mit Alkohol erfolgt Zersetzung unter Bildung eines Gerbsäureanhydrids.

Auch die beiden Chloride des Phosphors bilden beim Erhitzen mit Gallussäure Gerbsäure. Das Pentachlorid bildet viele färbende Nebenproducte und je nach der Temperatur auch geringe Mengen von Ellagsäure. Das Trichlorid reagirt in glatterer Weise und auch hier entsteht als Zwischenproduct eine Verbindung, welche ein Residuum des Phosphorchlorürs enthält. Durch Abschlämmen mit Aether habe ich dieselbe nicht so leicht rein erhalten können, wie die mit dem Oxychlorid sich bildende. Die Verbindung ist ein fast farbloses und anscheinend krystallinisches Pulver, welches sich ebenfalls sehr leicht zersetzt. Die Analyse wurde eben so ausgeführt wie bei der oben erwähnten Verbindung, führte aber nicht zu übereinstimmenden Resultaten.

Ich erhielt zwischen :

7,6 und 9,5 pC. Phosphor und
12,2 bis 16 pC. Chlor.

Es liegt vielleicht ein Gemenge vor von :

$C^{14}H^{8}O^{9}$. PCl mit 8 pC. P und 9,2 pC. Cl und
$C^{14}H^{9}O^{9}$. PCl^{2} mit 7,3 pC. P und 16,8 pC. Cl.

Die analysirten Verbindungen waren staubtrocken; es ist also gewifs, dafs das Phosphorchlorür nicht als Gemengtheil darin vorhanden war *). Die Verbindung $C^{14}H^{8}O^{9}$. POCl hat

*) Die oben beschriebenen Verbindungen sind Säurederivate, wie sie bis jetzt noch nicht bekannt waren. Sie bilden sich vielleicht häufiger und haben als Zwischenglieder für den Mechanismus der Reactionen ein gewisses Interesse. Der Umstand, dafs Producte der Einwirkung der Phosphorchloride sogleich mit Wasser oder Alkohol zersetzt werden, hat derartige Verbindungen wohl übersehen lassen, wie mir diefs in der That auch bei obiger Verbin-

namentlich in so fern Interesse, als sie beweist, dafs die Gerbsäure C^{14} enthält, also kein höheres Condensationsproduct der Gallussäure ist, wie ich diefs Anfangs vermuthete.

Gallussäure und Arsensäure.

Die Erkenntnifs, dafs 2 Molecule Gallussäure unter Wasseraustritt zu zuckerfreier Gerbsäure vereinigt werden können, mufste zunächst zu einer Wiederholung der Versuche von J. Löwe führen. Beim Kochen einer mäfsig concentrirten Lösung von Gallussäure und Arsensäure erhielt Löwe eine geringe Menge eines krystallinischen Absatzes von Ellagsäure. Ich habe in gleicher Weise Lösungen von verschiedener Concentration längere Zeit kochen lassen, ohne dafs es mir geglückt wäre, die Bildung von Ellagsäure zu beobachten. Bildete sich bei allmäliger Concentration der Flüssigkeit nach dem Erkalten ein Absatz, so bestand derselbe aus unorganischen Kalksalzen *).

Bei diesen Versuchen wurde indessen eine wichtige Beobachtung gemacht, welche Löwe gänzlich entgangen zu sein scheint. Wässerige Lösungen von Gallussäure, welche so

---

dung vorgekommen ist. Es gab diefs Veranlassung zu einem Irrthum, welchen ich weiter unten zu berichtigen habe. In der Literatur finde ich nur eine einzige hierher gehörige Angabe. Bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Salicylsäure erhielt Couper zwei Verbindungen (Jahresber. für Chem. u. s. w. für 1858, 267):

Salicyltrichlorophosphat $C^7H^4O^3 . PCl^3$ und
Salicylmonochlorophosphat $C^7H^4O^3 . POCl$,

von denen indessen die Autoren, welche diese Reaction später untersuchten, nichts mehr erwähnen.

*) In zwei Präparaten von käuflicher Gallussäure habe ich gröfsere Mengen von Gyps gefunden, einmal gegen 5 pC. Bei der Umwandlung der Gerbsäure durch Schwefelsäure und nachherige Sättigung dieser letzteren mit Kreide hatte man ohne Zweifel nicht die nöthige Sorgfalt auf die Entfernung des in Lösung gebliebenen Gypses verwandt.

concentrirt waren, dafs sie beim Erkalten reichlich Krystalle absetzten, krystallisirten nach dem Kochen mit Arsensäure selbst dann nicht mehr, als sie auch bedeutend concentrirter geworden waren. Eine Lösung von 10 Grm. Gallussäure in 100 Grm. Wasser auf die Hälfte abgedampft setzt schon in der Wärme Krystalle ab und erstarrt beim Erkalten zu einer dichten Krystallmasse. Dieselbe Lösung krystallisirte nicht mehr, als man sie nach Zusatz von wenigen Grammen Arsensäure auf den vierten Theil abgedampft hatte. Bei näherer Prüfung ergab sich, *dafs die Gallussäure fast vollständig in Gerbsäure umgewandelt war* und zwar *ohne* dafs die Arsensäure in arsenige Säure übergeführt wurde. Weitere Versuche in dieser Richtung liefsen sehr bald in der Einwirkung der Arsensäure eines der passendsten Mittel zur Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure erkennen. Diese Umwandlung erfolgt selbst bei Anwendung von verdünnten Lösungen und bereits nach wenigen Minuten zeigt die Lösung die charakteristischen Reactionen der Gerbsäure. Es ist dieses Verhalten vollkommen dazu geeignet, die Bildung der Gerbsäure rasch in Vorlesungen zu demonstriren.

Eine weitere interessante Erfahrung ist diejenige, dafs die Menge zuzusetzender Arsensäure in keinem bestimmten Verhältnifs zur Menge der umzuwandelnden Gallussäure steht. Eine gewisse Menge Arsensäure genügt, sofern die Lösung nicht zu verdünnt ist, zur Umwandlung einer relativ grofsen Menge von Gallussäure. Wir haben hier eine sogenannte katalytische Wirkungsweise. Es kann nicht angenommen werden, dafs die Arsensäure in verdünnter wässeriger Lösung direct wasserentziehend wirke. Vielleicht entsteht zunächst eine Verbindung der beiden Säuren, welche sich dann mit einem zweiten Gallussäuremolecul wieder zersetzt, um sich mit einem dritten aufs Neue zu bilden, etwa so :

I. $C^7H^5O^4.OH + AsHO^3 = C^7H^5O^4.O.AsO^2 + H^2O$.

II. $\left.\begin{matrix}C^7H^5O^4\\AsO^2\end{matrix}\right\}O + C^7H^5O^4.OH = \left.\begin{matrix}C^7H^5O^4\\C^7H^5O^4\end{matrix}\right\}O + AsHO^3$.

Ich kann indessen keine Beweise für einen solchen Bildungsvorgang vorlegen. Jedenfalls haben wir hier eine Methode, um Gerbsäure in beliebiger Menge und viel reiner zu erhalten, als durch Phosphoroxychlorid. Man wendet dann mit Vortheil weingeistige Lösungen an und setzt etwa 8 bis 10 pC. der Gallussäure an Arsensäure zu, um der fast vollständigen Umwandlung sicher zu sein. Die Arsensäure wird dann aus der warmen Lösung durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat bei möglichstem Luftabschlufs (in einer Retorte im Kohlensäurestrom) abgedampft. Während des Eindampfens setzt sich noch etwas Schwefelarsen ab, welches (nebst etwas Gallussäure) zurückbleibt, wenn man die Masse in wenig Alkohol löst und diese Lösung mit viel Aether vermischt. Die in dieser Weise erhaltene Gerbsäure verhält sich genau so, wie die mit Phosphoroxychlorid dargestellte, aber sie gab bei der Analyse viel besser stimmende Zahlen. Ich erhielt :

52,1 pC. C und 3,4 pC. H.
Berechnet 52,2 pC. C und 3,1 pC. H.

Gallussäure wird von concentrirter Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 60 und 80°, und von sehr wenig verdünnter Säure auch bei 100 bis 110° *nicht* in Gerbsäure verwandelt. Wurde mit concentrirter Schwefelsäure bis zu gerade anfangender Bildung von Rufigallussäure erhitzt, so konnte auch dann in der rasch abgekühlten Flüssigkeit keine Gerbsäure nachgewiesen werden.

Den Aethyläther der Gerbsäure suchte ich vermittelst Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder Arsensäure auf Gallussäureäther darzustellen. Ich erhielt jedoch nur Gerbsäure haltige Gemenge, aus welchen ich den Aether nicht abzuscheiden im Stande war. Bei der Einwirkung des Oxychlorids

entwickelte sich allerdings zuerst nur Salzsäuregas, sehr bald aber wirkte dieses letztere auch zersetzend auf den Aether und es entwickelte sich Chloräthyl. Auf die Lösung des Gallussäureäthers in viel Aethyläther wirkte das Oxychlorid fast gar nicht ein. Wurde die Lösung concentrirter, so trat auch hier Chloräthyl auf. Bei diesen Versuchen bildete sich stets etwas Rufigallussäure oder eine sehr ähnliche Substanz.

Acetylgerbsäure. — Constitution der Digallussäure.

Um zu einer der empirischen Formel $C^{14}H^{10}O^{9}$ entsprechenden Ansicht über die Constitution der Gerbsäure zu gelangen und um zugleich die Beziehungen dieser Säure zur Gallussäure in möglichst einfacher Weise darzulegen, müssen wir natürlich die Constitutionsformel der Gallussäure zum Ausgangspunkte wählen. Namentlich auf die Bildung derselben von der Salicylsäure aus gestützt, betrachtet man die Gallussäure allgemein als nach der Formel

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\\CO.OH\end{array}\right.$$

zusammengesetzt. Ich habe mir angelegen sein lassen, die etwa gegen diese Formel sprechenden Angaben auf ihren wahren Werth zurückzuführen und ich habe hierüber bereits in diesen Annalen **163**, 209 berichtet. Entsteht die Gerbsäure durch Verkettung von 2 Mol. Gallussäure unter Elimination von 1 Mol. Wasser, so kann diese Verkettung nach folgenden drei Formen statthaben:

I.

$$\begin{array}{l}C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\\CO\end{array}\right.\\ \qquad\quad\;\; O\\ C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO\\OH\\OH\\OH\end{array}\right.\end{array}$$

Säure-anhydrid

II.

$$\begin{array}{l}C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\\CO\end{array}\right.\\ C^6H^2\left\{\begin{array}{l}O-\\OH\\OH\\CO.OH\end{array}\right.\end{array}$$

ätherisches Anhydrid

III.

$$\begin{array}{l}C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\OH\\OH\\O\end{array}\right.\\ C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\CO.OH.\end{array}\right.\end{array}$$

alkoholisches Anhydrid.

Da die Digallussäure in Lösung saure Reaction besitzt, die Carbonate zersetzt, leicht Salze bildet und sich überhaupt wie eine ausgesprochene Säure verhält, so ist die Formel I. von vorn herein ausgeschlossen. Gegen die Formel I. spricht auch das bis jetzt über die Wirkungsweise des Phosphoroxychlorids und der Arsensäure Bekannte. Wir wissen nämlich, dafs diese Verbindungen die Säuren nicht in Säureanhydride umwandeln, wohl aber, dafs sie bei ihrer Einwirkung auf alkoholische Hydroxyle nach den Formeln II. und III. ätherificirend wirken. Diese Formeln können ihre Bestätigung finden in der Bestimmung der Gesammtmenge der durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome und zwischen beiden Formeln konnte entschieden werden durch Bestimmung der Anzahl der noch vorhandenen Phenolhydroxyle. Ersteres sollte durch Analyse des gesättigten Bleisalzes, letzteres durch Darstellung des Acetylderivates versucht werden.

Als Mulder im Jahre 1848 für die Gerbsäure die Formel $C^{14}H^{10}O^{9}$, als den Analysen sich am Besten anpassend, vorschlug, betrachtete man es nach den damaligen Ansichten über Sättigungscapacität als eher gegen diese Formel sprechend, dafs man fünf verschiedene Bleisalze anzunehmen hätte. Man sieht sogleich ein, dafs nach den Ansichten, welche die meisten Chemiker heute als die richtigeren ansprechen, mindestens die doppelte Anzahl von Bleisalzen existiren kann. Versetzt man eine mäfsig concentrirte wässerige Lösung von künstlicher Gerbsäure unter Umrühren mit Bleiacetat, so jedoch, dafs die Gerbsäure im Ueberschusse bleibt, so erhält man einen weifsen gelatinösen Niederschlag welcher sich ohne Zersetzung auswaschen läfst und sich beim Trocknen hell strohgelb färbt. Das im Vacuum neben Schwefelsäure getrocknete Bleisalz allmälig auf 140° erwärmt verliert noch 5 pC. Wasser. Der Rückstand zersetzt sich in höherer Temperatur unter Ausstofsung dicker Dämpfe, jedoch ohne sich aufzublähen und läfst nach wiederholter Behandlung mit Salpetersäure

60,6 bis 60,7 pC. Bleioxyd

Diese Daten stimmen mit den Formeln :

$$C^{14}H^{6}\overset{\prime\prime}{Pb}{}^{2}O^{9} + 2\,H^{2}O \text{ oder } C^{14}H^{8}(\overset{\prime\prime}{Pb}\,.\,OH)^{2}O^{9},$$

welche 4,8 pC. Wasserabgabe und entwässert 60,9 pC. Bleioxyd erfordern.

Ein an Blei reicheres Salz wurde in folgender Weise erhalten. Eine kochende Lösung von Bleiacetat wurde mit frisch bereiteter heifser Lösung von Gerbsäure versetzt, so dafs erstere im Ueberschusse blieb. Man liefs noch einige Zeit kochen, sammelte dann das schmutzigweifse schwere Pulver auf einem Filter und wusch zuerst mit reinem Wasser, dann mit solchem, welches durch wenige Tropfen Essigsäure sehr schwach angesäuert war. Das zuerst über Schwefelsäure und dann bei 110⁰ getrocknete Salz war wasserfrei. In höherer Temperatur entzündet es sich, brennt langsam wie Zunder ab und läfst 71,7 pC. Bleioxyd, entsprechend der Formel

$$C^{14}H^{4}\overset{\prime\prime}{Pb}{}^{3}O^{9},$$

welche 71,5 pC. Bleioxyd verlangt. Ein an Blei reicheres Salz konnte nicht erhalten werden und es sind also für C^{14} nicht mehr als sechs Wasserstoffe der Digallussäure durch Metall ersetzbar.

Die *Acetylgerbsäure* habe ich zuerst aus Digallussäure dargestellt, welche mittelst $POCl_3$ erhalten worden war. Erst viel später habe ich Acetylgerbsäure untersucht, welche mit Arsensäure oder aus natürlicher Gerbsäure dargestellt worden, und ich gelangte hierbei zu Resultaten, welche von den zuerst erhaltenen, in einzelnen vorläufigen Mittheilungen erwähnten abwichen. Die hieraus sich ergebenden Widersprüche haben dann eine langwierige minutiöse Wiederholung der früheren Versuche veranlafst. Ich komme hierauf zurück, nachdem ich die Form dargelegt, in welcher diese Untersuchung für unseren Zweck, Maximum der Acetyleinführung, ihren endlichen Abschlufs gefunden hat.

Reine künstliche Gerbsäure löst sich beim Erwärmen leicht in Acetanhydrid auf. Läfst man die Lösung in überschüssigem Anhydrid eine Stunde lang am Rückflufskühler kochen und giefst sie dann nach dem Erkalten in kaltes Wasser, so scheidet sich eine weifse harzige Masse aus, welche beim Waschen mit Wasser alsbald krystallinisch erstarrt. Die neue Verbindung ist kaum in Wasser löslich, wohl aber in kochendem Weingeist und sie scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in vollkommen weifsen kugeligen und warzigen Krystallaggregaten wieder ab. Dafs die Verbindung noch saure Eigenschaften besitzt, beweist der Umstand, dafs die weingeistige Lösung noch durch Bleiacetat gefällt wird; dafs aber der noch vertretbare Wasserstoff keinem Phenolhydroxyl angehört, geht daraus hervor, dafs die Acetylverbindung *keine* Eisenreaction mehr giebt, und diefs beweist zugleich, dafs sämmtliche Phenolhydroxyle die Acetylsubstitution erlitten haben. Nach längerem Kochen mit Alkohol oder mit Wasser tritt etwas Essigsäure aus und man beobachtet dann das Auftreten der Eisenreaction. Die weingeistige Lösung mit Schwefelsäure gekocht giebt leicht Essigäther. Die Verbindung schmilzt bei 137°.

Die Elementaranalyse sowie die Bestimmung des Acetyls (durch Zersetzung mittelst Magnesia und Bestimmung dieser letzteren als Pyrophosphat) führten zu den folgenden Werthen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	54,3	53,9	53,6	54,2
Wasserstoff	4,0	4,1	4,2	4,4
Acetyl	41,7	41,5	41,2	41,5.

I. Aus mittelst Arsensäure dargestellter Digallussäure.

II. Mittelst $POCl^3$ dargestellt und durch Umwandlung in Bleisalz gereinigt.

III. u. IV. Aus natürlichem Tannin.

Auf andere Analysen der mittelst $POCl^3$ bereiteten Acetylgerbsäure, welche unter 38 pC. Acetyl gaben, komme ich weiter unten zurück.

Aus den vorgehend mitgetheilten und aus zahlreichen anderen Analysen, in welchen zwischen 39 und 42 pC. Acetyl erhalten wurde, geht nun zunächst hervor, dafs *fünf* Acetyle in die Digallussäure eingetreten sind. Die Formel :

$$C^{14}H^{5}(C^{2}H^{3}O)^{5}O^{9}$$

verlangt in der That :

	Berechnet		Gefunden im Mittel
24 C	288	54,1	54,0
20 H	20	3,8	4,17
14 O	224	42,1	—
	532	100,0.	

Sie verlangt ferner 40,6 pC. Acetyl, während ich in vielen Bestimmungen zwischen 39,2 und 41,6 pC. gefunden habe *).

Ist aber die Acetylverbindung *Pentacetylgerbsäure*, so gelangen wir zu dem Schlufs, dafs die Bindung der beiden Molecule Gallussäure eine *ätherartige* sein mufs, entsprechend den Formeln :

$$C^{6}H^{2}\begin{cases}OH\\OH\\OH\\CO\,\}\end{cases}\quad C^{6}H^{2}\begin{cases}O.C^{2}H^{3}O\\O.C^{2}H^{3}O\\O.C^{2}H^{3}O\\CO\,\}\end{cases}$$
$$C^{6}H^{2}\begin{cases}O-\}\\OH\\OH\\CO.OH\end{cases}\quad C^{6}H^{2}\begin{cases}O-\}\\O.C^{2}H^{3}O\\O.C^{2}H^{3}O\\CO.OH\end{cases}$$

Gerbsäure — Pentacetylgerbsäure.

Ich habe bereits oben bemerkt, dafs die weingeistige Lösung des Acetylderivats noch die Lösungen von Metallsalzen fällt. Um einen weiteren Beweis für die Monobasicität der Säure beizubringen, habe ich versucht ihren Aether darzu-

*) Die meisten Acetylbestimmungen sind etwas zu hoch ausgefallen. Ich habe mich schon früher überzeugt, dafs die geringe Menge gelösten Magnesiahydrats kein so bedeutendes Plus verursachen kann. Die Ursache ist wohl eher darin zu suchen, dafs schon bei Behandlung mit concentrirter Essigsäure eine kleine Menge Gerbsäure in Gallussäure gespalten wird, deren Acetylderivat gegen 44 pC. Acetyl enthält.

stellen. Bei Behandlung der heifsen weingeistigen Lösung der Säure mit Salzsäure entwickelt sich jedoch Essigäther und auch die Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl wurde durch die Reduction des Silbersalzes verhindert.

Da die Digallussäure eine einbasische Säure ist, so versuchte ich ferner ihre Sättigungscapacität direct mit $^1/_4$ Normalkali zu bestimmen. Der Farbenübergang der Lackmustinktur ist aber in Gegenwart der Gerbsäure nicht zu erkennen. Der Farbstoff scheint durch die Gerbsäure eine Veränderung zu erleiden. Ich war darauf beschränkt mit Lackmuspapier zeitweilig zu probiren und auch hier waren die einzelnen Resultate sehr wenig übereinstimmend. Die Thatsache jedoch, dafs ich bis zu deutlicher Bläuung des Lackmuspapiers meist $1^1/_4$ bis $1^1/_3$ Aeq. Normalkali verbrauchte und selbst im ungünstigsten Falle nicht über $1^1/_2$ Aeq., spricht gegen die Bibasicität der Gerbsäure, wenn sie auch deren Monobasicität nicht beweist.

Meine früheren Angaben über Acetylgerbsäure.

In den vorläufigen Mittheilungen, welche ich über die künstliche Bildung der Gerbsäure aus Gallussäure mittelst $POCl^3$ veröffentlicht habe, habe ich die Gerbsäure nicht nach der soeben entwickelten Formel als ätherisches Anhydrid betrachtet, sondern als ein alkoholisches Anhydrid, dessen Zusammensetzung ich, ebenfalls auf Analyse der gesättigten Acetylverbindung gestützt, mit der Formel :

$$\begin{matrix} & CO\,.\,OH \\ C^6H^2\left\{\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right. & OH \\ & OH \\ & O \\ C^6H^2\left\{\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right. & OH \\ & OH \\ & CO\,.\,OH \end{matrix}$$

auszudrücken suchte. Ich habe nun zunächst darzulegen, wie ich zu letzterer Formel gelangt bin und welche Gründe

mich veranlassen, dieselbe jetzt zu verwerfen. Die ersten Untersuchungen über die Acetylgerbsäure waren, wie bereits gesagt, mit Digallussäure angestellt, welche vermittelst $POCl^3$ dargestellt worden war. Das Product der Einwirkung des $POCl^3$ auf Gallussäure war zu diesem Zwecke durch Destillation im Oelbade vom gröfsten Theil des $POCl^3$ befreit worden, man wusch noch ein Mal mit Aether, *zersetzte dann das vermeintlich noch anhängende* $POCl^3$ *mit wenig Eiswasser* und benutzte die ausgetrocknete Masse direct zur Ueberführung in Acetylverbindung mittelst Acetanhydrid. Die Acetylverbindung war eine gesättigte, d. h. sie enthielt keine freien Phenolhydroxyle mehr, wie diefs aus dem Mangel der Eisenreaction hervorging und die gefundenen Acetylmengen schwankten zwischen 32 und 37 pC., während die *Tetracetylgerbsäure,* $C^{14}H^6(C^2H^3O)^4O^9$, 35,1 pC. Acetyl verlangt. Diese Data mufsten also zu der früher gegebenen Formel des alkoholischen Anhydrids führen.

Als ich später mittelst Arsensäure und auch direct aus Tannin Digallussäure darstellte, so wurden auch diese zu weiterem Belege in die wohlcharakterisirte krystallinische Acetylverbindung verwandelt, und zu meinem Erstaunen fand ich in derselben zwischen 39 und 42 pC., meist zwischen 40 und 41,5 pC. Acetyl, wie oben angegeben. Diefs entspricht fünf Acetylen und ich mufste sogleich an eine Isomerie zwischen den nach verschiedenen Methoden dargestellten Digallussäuren denken.

Um jene vermeintliche Isomerie besser zu begründen, mufste die Acetylverbindung aus mit $POCl^3$ dargestellter Gerbsäure einer genaueren vergleichenden Untersuchung unterworfen werden. Um unter möglichst gleichen Bedingungen zu operiren und um der Elimination fremder Substanzen sicher zu sein, wollte ich vor der Einwirkung des Acetanhydrids durch öfteres Waschen mit absolutem Aether alles anhängende

$POCl^3$ entfernen. Es wurde mit Aether gewaschen bis kein $POCl^3$ mehr ausgezogen wurde, und da man jetzt die Behandlung mit Wasser (zur Zersetzung anhängenden $POCl^3$) nicht mehr nöthig glaubte, so wurde das von Aether befreite trockene gelbe Pulver direct mit Acetanhydrid erwärmt. Nichtsdestoweniger entwickelte sich Salzsäure, die vermeintlich reine Gerbsäure löste sich schwerer als die auf anderem Wege dargestellte und man fand constant im Producte *noch weniger* Acetyl als früher, nämlich gegen 30 pC.

In den Mutterlaugen von der Reinigung der Acetylverbindung fand ich nicht unbedeutende Mengen von Phosphorsäure; ich fand ferner, dafs das von der Metaphosphorsäure abgeschwemmte und vollständig mit Aether gewaschene Product sich in Wasser immer noch unter starker Erwärmung auflöste. Die Lösung enthielt auch hier Phosphorsäure, und diefs veranlafste mich, im Product der Einwirkung von $POCl^3$ auf Gallussäure nach einer festeren Verbindung von Gerbsäure und Metaphosphorsäure zu suchen. Das Resultat dieser Untersuchung war, dafs das Product der Reaction nicht reine Gerbsäure ist, sondern die oben bereits beschriebene eigenthümliche Verbindung :

$$C^{14}H^{8}(POCl)O^{9} = C^{13}H^{4}O^{2}\begin{cases} \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle POCl \\ OH \\ OH \\ OH \\ CO.OH, \end{cases}$$

welche, wie ich weiter fand, sich mit Wasser je nach Menge und Temperatur nach folgenden Gleichungen zersetzt :

$$C^{13}H^{4}O^{2}\begin{cases} \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} POCl \\ OH \\ OH \\ OH \\ CO.OH \end{cases} + 3\,H^{2}O = C^{13}H^{4}O^{2}\begin{cases}(OH)^{5} \\ CO.OH\end{cases} + PH^{3}O^{4} + HCl.$$

$$C^{13}H^{4}O^{2}\begin{cases} \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} POCl \\ (OH)^{3} \\ CO.OH \end{cases} + 2\,H^{2}O = C^{13}H^{4}O^{2}\begin{cases}\overset{''}{O} \\ (OH)^{3} \\ CO.OH\end{cases} + PH^{3}O^{4} + HCl.$$

In letzterem Falle entsteht ein Gerbsäureanhydrid, welches sich aber in Gegenwart der warmen Phosphorsäurelösung zum Theil in Gerbsäure umwandelt, so dafs die Lösung ein Gemenge von zwei Substanzen enthält. Bei der Zersetzung mit wenig kaltem Wasser entsteht vorzugsweise das Anhydrid, dessen wässerige Lösung indessen in jeder Beziehung die Reactionen der Gerbsäure zeigt. Verwandeln sich beide Substanzen in Acetylderivat, so entsteht ein Gemenge von zwei Substanzen mit 40,6 und 30 pC. Acetyl, welche beide keine Eisenreaction mehr zeigen. Solche Gemenge, welche sehr annähernd die Acetylmenge der vermeintlichen Tetracetylgerbsäure enthielten, waren es, welche mich früher zur Formel des alkoholischen Anhydrids der Gallussäure gelangen liefsen. Die oben erwähnten Producte mit gegen 30 pC. Acetyl waren hiernach das Triacetylderivat des Anhydrids und sie waren auch in der That unter Verhältnissen entstanden, unter welchen sich kein anderes Derivat bilden konnte.

Ich theile hier eine der verschiedenen Versuchsreihen ausführlicher mit; sie ist am ehesten geeignet eine Einsicht in die hier obwaltenden Verhältnisse zu verschaffen. Zwei Portionen desselben Präparats von $C^{14}H^{8}(POCl)O^{9}$ wurden einige Stunden mit Acetanhydrid gekocht, dann der Ueberschufs des letzteren abdestillirt und das durch Wasser ausgefällte Gesammtproduct der Reaction auf seinen Acetylgehalt untersucht. Man fand :

24,3 und 25,3 pC.

Die Einwirkung des Acetanhydrids war keine vollständige und die Verbindung gab in der That noch Eisenreaction. Es scheint, dafs die anwesende Phosphorsäure der Vollendung der Reaction entgegentritt. Beide Producte wurden nun in siedendem Alkohol aufgelöst. Die beim Erkalten sich abscheidenden Verbindungen enthielten :

28,5 und 29,1 pC. Acetyl,

während die Verbindung $C^{14}H^{5}(C^{2}H^{3}O)^{3}O^{8}$ 30 pC. Acetyl verlangt. Ein nochmaliges Erhitzen mit Acetanhydrid auf 150 bis 160° im zugeschmolzenen Rohr erhöhten den Acetylgehalt *nicht;* es kann also dieser Verbindung gegen meine Erwartung *nicht* ein Molecul Acetanhydrid direct zugefügt werden. In den weingeistigen Mutterlaugen fanden sich durch Wasser ausfällbare Verbindungen, welche die Eisenreaction gaben und

15,2 und 20,7 pC. Acetyl

enthielten, wohl Mischproducte von

$C^{14}H^{7}(C^{2}H^{3}O)O^{8}$ mit 12,4 pC. und
$C^{14}H^{6}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{8}$ mit 22,2 pC. Acetyl.

Eine andere Portion derselben Verbindung $C^{14}H^{8}(POCl)O^{9}$ wurde mit gewöhnlichem Weingeist zersetzt, eingetrocknet, mit Acetanhydrid behandelt und das Product aus Weingeist gereinigt. Es enthielt 30,7 pC. Acetyl; es scheint also in diesem Falle noch keine bedeutende Menge von Gerbsäure gebildet worden zu sein.

Behandelte man aber eine vierte Portion von $C^{14}H^{8}(POCl)O^{9}$ mit 60 pC. Weingeist und dann wie im vorgehenden Versuch, so war eine merkliche Menge von Gerbsäure vorhanden; das Product enthielt 32,9 pC. Acetyl.

Directe Zerlegung mit Wasser führte nun schliefslich in allen Fällen zu den schon erwähnten Verbindungen mit 33 bis 38 pC. Acetyl. Durch Ausfällen mit Kochsalz gereinigte Präparate gaben im Mittel 39 pC. Acetyl, waren also nahezu reine Gerbsäure.

Die Ueberführung des Triacetylderivats des Gerbsäureanhydrids in ein Derivat der Gerbsäure konnte, wie oben angegeben, durch Einwirkung von Acetanhydrid nicht erlangt werden. Sie gelingt indessen durch basische Oxyde, am besten Bleioxyd, da dieses die Oxydation des Products nicht befördert, dagegen die Abscheidung der freien Säure erleichtert. Die

heifsen weingeistigen Lösungen der beiden Triacetylderivate mit 28,5 und 29,1 pC. Acetyl, mit weingeistigen Lösungen von Bleiacetat erwärmt, gaben zuerst flockig dann pulverig sich abscheidende Bleisalze, welche

43,6 und 44 pC. Bleioxyd

enthielten, während das Salz

$C^{14}H^{4}Pb^{11/2}(C^{2}H^{3}O)^{3}O^{9}$

44,3 pC. Bleioxyd verlangt. Ueberführung in Bleisalz, Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen in einem Kohlensäurestrom ist auch der einzige Weg, um aus der mit $POCl^{3}$ umgewandelten Gallussäure eine Gerbsäure zu erhalten, deren gesättigtes Acetylderivat über 40 pC. Acetyl enthält, also Pentacetylgerbsäure ist. Es geht hieraus hervor, dafs die mit $POCl^{3}$ dargestellte und gehörig gereinigte Gerbsäure mit der durch Arsensäure oder aus Tannin dargestellten nicht isomer, sondern identisch ist.

Das natürliche Tannin.

Nachdem es gelungen, die Gerbsäure künstlich aus Gallussäure darzustellen, kann es als festgestellt betrachtet werden, dafs die Gerbsäure eine zuckerfreie Substanz ist, oder vielmehr, wie ich mich weiter oben ausdrückte, „dafs der Glycosegehalt für die der Gerbsäure gewöhnlich zugeschriebenen charakteristischen Reactionen durchaus unwesentlich ist.“ Es gewinnt hierdurch die Frage nach der chemischen Constitution des Tannins ein neues Interesse; denn wenn der Zuckergehalt wirklich unwesentlich ist und auch die Gallussäure nach *Beimengung* von Glycose nicht die Reactionen der Gerbsäure zeigt, so kann die Säure des Tannins *nicht* Gallussäure sein, wie diefs Strecker annimmt, sondern sie mufs Digallussäure sein. Es ist mir nun in der That gelungen, *aus dem reinsten käuflichen Tannin beträchtliche Mengen (gegen 90 pC.) Pentacetylgerbsäure darzustellen.*

Nach den Untersuchungen von Schützenberger (diese Annalen **160**, 86) wird Glycose bei mäfsiger Einwirkung von Acetanhydrid in Triacetylglycose verwandelt, welche in Wasser und Weingeist löslich ist. Man hatte hierdurch ein Mittel, um die Glycose von der in kaltem Weingeist und in Wasser kaum löslichen Acetylgerbsäure zu trennen. Erhitzt man reinstes käufliches Tannin mit einer Lösung von Acetanhydrid im gleichen Volum Eisessig zum Kochen und giefst nach vollendeter Einwirkung die Lösung in kaltes Wasser, so scheidet sich zunächst eine breiige Masse ab, welche in dem Mafse, als sie mit stets frischem Wasser gewaschen wird, immer an Dichte und Zähigkeit zunimmt und zuletzt zu einer gelblichen krystallinischen Masse erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man vollkommen weifse Warzen von reiner Pentacetylgerbsäure, deren Analyse weiter oben mitgetheilt worden. Durch Zersetzen mit Magnesia oder mit frisch gefälltem Bleioxyd kann daraus mit Leichtigkeit Gerbsäure dargestellt werden. Der einzig mögliche Einwand, dafs erst bei Einwirkung von Acetanhydrid auf Tannin die Gallussäure in Gerbsäure übergeführt werde, kann nicht mehr gemacht werden, nachdem ich in einer früheren Abhandlung nachgewiesen habe (diese Annalen **168**, 214), dafs bei Einwirkung von Acetanhydrid auf Gallussäure keine Gerbsäure, sondern Triacetylgallussäure gebildet wird.

Es bleibt nun immerhin die Frage offen, unter welcher Form die Digallussäure und die Glycose in den Galläpfeln oder in anderen Tannin liefernden Pflanzentheilen enthalten seien. Bekanntlich ist die Glycose in ätherhaltigem Weingeist kaum und in gewöhnlichem Weingeist nur sehr wenig löslich. Nun wird aber das Tannin von diesen Flüssigkeiten leicht und reichlich gelöst und die Verbindung kann bedeutende Mengen von Glycose liefern, so z. B. bis zu 22 pC. bei dem von

Strecker untersuchten Präparat. Solche Mengen von Glycose können nicht im freien Zustande gelöst sein und man kann kaum bezweifeln, dafs es sich hier um ein Glycosid handelt, aber nicht um ein Glycosid der Gallussäure, wie Strecker annahm, sondern um ein Glycosid der Digallussäure, der Gerbsäure. Suchen wir nun für ein solches Gerbsäureglycosid nach einer Formel, welche sich den vorhandenen Analysen möglichst nahe anschliefst und aufserdem dem Maximum des gefundenen Glycosegehalts (22 pC.) und der durchschnittlich zu erhaltenden Menge von Gallussäure ($^7/_8$ bis $^9/_{10}$ des Gerbstoffs) entspricht, so gelangen wir zu der Formel:

$$C^{34}H^{28}O^{22} = C^6H^{12}O^6 + 2\,C^{14}H^{10}O^9 - 2\,H^2O.$$

Dieselbe verlangt:

51,8 pC. C und 3,6 pC. H

und es entspricht derselben 23 pC. Glycose $C^6H^{12}O^6$, sowie 86 pC. bei 100° getrockneter oder 95 pC. krystallisirter Gallussäure.

Das in den Pflanzen enthaltene Gerbsäureglycosid ist jedenfalls ein sehr leicht zersetzbares, so dafs es schon bei der Einwirkung von wenig energisch wirkenden Agentien, und wohl auch schon bei der Darstellung und Reinigung theilweise Veränderung erleidet. Es kann daher in Zweifel gezogen werden, ob Jemand bis heute das unveränderte Glycosid überhaupt in Händen gehabt habe. Vielleicht kommt die hier gegebene Formel bereits einem Zersetzungsproducte zu und ich kann sie um so weniger als definitive Formel des Gallengerbstoffs aufstellen, als mir hier eigene Erfahrungen nicht zu Gebot stehen und ich auch ferner nicht beabsichtige, den Gegenstand nach dieser Richtung hin zu bearbeiten. Wie mir scheint hat dieser Theil der Frage weniger Interesse für die Chemie als für den chemischen Theil der Pflanzenphysiologie, und es wäre sehr zu wünschen, dafs Jemand den Gegenstand von dieser Seite her in Angriff nähme. — Was die Nomen-

clatur betrifft, so hielte ich es für passend, für das Glycosid die Bezeichnung „*Tannin*“ beizubehalten, während die Bezeichnung „*Gerbsäure*“ folgerichtig der Digallussäure beizulegen wäre *).

Ellagsäure.

In einem der Luft ausgesetzten wässerigen Galläpfelaufgufs oder in feuchtem Galläpfelpulver wird bekanntlich allmälig ein ziemlicher Theil der Gerbsäure in Ellagsäure vrrwandelt, während bei der Umwandlung der Gerbsäure durch verdünnte Säuren eine Bildung von Ellagsäure gewöhnlich nicht beobachtet wird. Auch die aus Gallussäure erhaltene Gerbsäure giebt bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure keine Ellagsäure. Bei der Einwirkung des Phosphoroxychlorids

---

*) Nachdem Obiges bereits niedergeschrieben, erhalte ich von sachkundiger Seite die Mittheilung, dafs die Galläpfel bei der Darstellung reinerer Gerbsäure im Grofsen nicht mehr nach dem ursprünglichen Verfahren von Pelouze mit *wasserhaltigem* Aether, oder mit Aether und *stark gewässertem* Weingeist ausgezogen würden, sondern mit *wasserfreiem* Aether, welchem man nur etwa 5 pC. Alkohol zusetze. In dieser Weise ist auch die von mir verarbeitete reinste Gerbsäure des Handels dargestellt worden und da nun Glycose in weingeisthaltigem Aether sehr wenig löslich ist, so erklärt sich, dafs mein Präparat ziemlich reine Digallussäure war. Zugleich ist aber zu bemerken, dafs diese Verhältnisse eher zu Gunsten der Annahme von Rochleder und Kawalier sprechen, wonach die rohe Gerbsäure nur mit einem ihr fremden zuckerhaltigen Körper gemengt sei, und weniger zu Gunsten der oben befürworteten Möglichkeit, dafs die Galläpfel ein Glycosid der Digallussäure enthielten. Nach der älteren Darstellungsmethode wäre hiernach die Glycose oder der Glycose gebende Körper durch das Wasser in Lösung gebracht worden. — Auch die Angabe von F. W. Krecke (Relations entre les pouvoirs rotatoires des corps organiques. Arch. néerland. Vol. VI), dafs käufliche Gerbsäure kein Rotationsvermögen besitze und also kein Glycosid sei, mufs sich auf eine in ähnlicher Weise dargestellte ziemlich reine Digallussäure beziehen.

auf Gallussäure habe ich gleichfalls keine Ellagsäure erhalten. Wurde aber reine Gerbsäure bei 130 bis 140° mit dem Oxychlorid behandelt, so wurde in zwei Versuchen eine kleine Menge eines sehr schwer löslichen Pulvers erhalten, welches sich qualitativ wie Ellagsäure verhielt. Etwas mehr Ellagsäure wird bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Gallussäure erzeugt, eine Reaction, bei welcher auch viel Gerbsäure gebildet wird. Das Superchlorid wirkt hier wasserstoffentziehend wie freies Chlor. Ferner beobachtete ich Bildung kleiner Mengen von Ellagsäure, wenn man die Gerbsäure und Magnesia enthaltenden Rückstände der Zersetzung der Acetylgerbsäure im feuchten Zustande einige Tage an der Luft liegen liefs. Auch die ammoniakalischen Filtrate von den Magnesiabestimmungen setzten nach mehreren Tagen ein braunes Pulver ab, welches Ellagsäure enthielt. Sie bildet sich also im Allgemeinen bei nicht zu energisch wirkenden Oxydationen. Hierher gehört auch die von Zwenger und Ernst (diese Annalen **159**, 27) gefundene interessante Bildung gröfserer Mengen von Ellagsäure beim Erwärmen von Gallussäureäther mit Alkalicarbonaten. In allen diesen Fällen leistet die von Griefsmayer (diese Annalen **160**, 51) entdeckte und für die Ellagsäure ganz charakteristische Reaction — blutrothe Färbung mit rother Salpetersäure unter Zusatz von wenig Wasser — sehr gute Dienste. Ich habe bereits weiter oben bemerkt, dafs ich bei Wiederholung des Versuchs von Löwe beim Kochen nicht zu concentrirter Lösungen von Gallussäure und Arsensäure *keine* Bildung von Ellagsäure beobachten konnte und sich überhaupt nichts Schwerlösliches absetzte, sobald nur reine Materialien angewandt wurden. Dagegen kann ich die Beobachtung von Löwe, dafs sich reichlich Ellagsäure bildet, wenn man Gallussäure und Arsensäure trocken zusammen erhitzt, vollkommen bestätigen. In diesem Falle tritt auch Reduction der Arsensäure zu Arsenigsäure

ein. Am besten erhitzt man auf eine zwischen 130 und 160° liegende Temperatur und zieht dann die chocoladefarbene, leicht pulverisirbare Masse zuerst mit Wasser, dann mehrmals mit kochender sehr verdünnter Salzsäure aus, nämlich so lange als man in der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff einen Niederschlag erhält. Die so erhaltene Ellagsäure besitzt eine bräunlichgelbe Farbe und enthält auch noch eine mit grofser Zähigkeit anhaftende, sehr geringe Menge von arseniger Säure, so gering, dafs sie das Resultat der Analyse nicht wesentlich beeinflufst. — Verfährt man bei dieser Darstellung der Ellagsäure nach der Angabe von Löwe, dafs man nämlich Lösungen von Gallussäure und Arsensäure gemischt eindampft und den Rückstand erhitzt, so wird hierbei, wie ich oben gezeigt habe, zuerst die Gallussäure in Gerbsäure verwandelt, ohne dafs Arsensäure reducirt wird und auf die Gerbsäure wirkt dann die Arsensäure unter Reduction ein. Wir haben hier also eine Bildungsweise, welche uns direct über die Beziehungen zwischen Gerbsäure und Ellagsäure Aufschlufs ertheilt. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung ;

$$2\,C^{14}H^{10}O^{9} + As^{2}O^{5} = 2\,C^{14}H^{8}O^{9} + As^{2}O^{3} + 2\,H^{2}O$$

und die Beziehungen zwischen beiden Substanzen sind in folgenden Formeln ausgedrückt :

$$C^{6}H^{2}\begin{cases} CO.OH \\ OH \\ OH \\ O \end{cases} \qquad\qquad C^{6}H^{2}\begin{cases} CO.OH \\ OH \\ O \\ O \end{cases}$$

$$C^{6}H^{2}\begin{cases} CO \\ OH \\ OH \\ OH \end{cases} \qquad\qquad C^{6}H^{2}\begin{cases} CO \\ O \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Gerbsäure. Ellagsäure.

Es wird hier also die bei 110° getrocknete Verbindung $C^{14}H^{8}O^{9}$ als Ellagsäure betrachtet und nicht, wie diefs bisher geschehen, die bei 200° getrocknete $C^{14}H^{6}O^{8}$. Zu dieser Annahme zwingt der Umstand, dafs die Ellagsäure noch freie Phenolhydroxyle enthält, wie diefs durch die Reaction mit

Eisensalzen nachgewiesen wird. Betrachtet man die Verbindung $C^{14}H^{6}O^{8}$ als Ellagsäure, so ist man gezwungen die Existenz von basischen Salzen, selbst von Alkalimetallen anzunehmen, während doch gerade diese Metalle am wenigsten zur Bildung basischer Salze hinneigen. Mit der Formel $C^{14}H^{8}O^{9}$ stehen indessen die bekannten drei Natriumsalze:

$C^{14}H^{7}NaO^{9}$

$C^{14}H^{6}Na^{2}O^{9}$

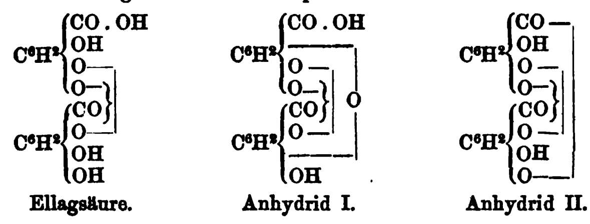
$C^{14}H^{6}Na^{3}O^{9}$

im besten Einklang. Man kennt aufserdem trimetallische Salze von Kalium und Baryum und endlich spricht noch das tetrametallische Bleisalz $C^{14}H^{4}\overset{''}{P}b^{2}O^{9}$ zu Gunsten der hier gemachten Annahme.

Im Bande **160**, 51 dieser Annalen befindet sich eine Mittheilung von Griefsmayer über die Bildung von Ellagsäure bei Einwirkung von Jod auf Tannin und auf Gallussäure. Als erste Phase der Reaction betrachtet der Verfasser einen Reductionsvorgang, in welchem das Jod die rohe Gerbsäure unter Wasserstoffentziehung in Gallussäure und Glycose spalte. Nach dem in der gegenwärtigen Abhandlung Dargelegten ist diese Betrachtungsweise nicht mehr zulässig. Wahrscheinlich wirkt zunächst das Jod wasserstoffentziehend auf vorhandene Digallussäure und die hierbei entstehende Jodwasserstoffsäure zersetzt dann einerseits Tannin und andererseits Digallussäure in Gallussäure und Glycose. Das Jod kann dann aufs Neue die gebildete Gallussäure in Ellagsäure überführen, wie diefs von Griefsmayer durch den directen Versuch bewiesen worden ist. Es scheint hier also eine Anzahl von Reactionen nach und neben einander stattzuhaben.

Die lufttrockene Ellagsäure $C^{14}H^{8}O^{9} + H^{2}O$ verliert das Wassermolecul bei 100°, nimmt dasselbe aber in feuchter Luft wieder auf. Die bei 100° getrocknete Verbindung fängt bei etwa 180° an aufs Neue Wasser zu verlieren, aber erst bei

200 bis 210° verwandelt sie sich in die Verbindung $C^{14}H^{6}O^{8}$, welche man bisher als trockene Ellagsäure betrachtet hat. Die Verbindung $C^{14}H^{6}O^{8}$ nimmt indessen in feuchter Luft kein Wasser auf; selbst kaltes Wasser ist nach längerer Berührung ohne Einwirkung, und man mufs die Verbindung einige Zeit lang mit Wasser kochen lassen, um sie wieder zu hydratisiren. Das bei 180 bis 210° austretende Wassermolecul scheint hiernach nicht die Rolle von Krystallwasser zu spielen. Wenn nach meiner Annahme die Verbindung $C^{14}H^{8}O^{9}$ als trockene Ellagsäure zu betrachten ist, so stellt die bei 200° getrocknete Substanz ein Anhydrid der Ellagsäure dar. Das bei Bildung dieses Anhydrids austretende Wasser kann in mannigfacher Weise eliminirt werden; die möglichen Fälle lassen sich indessen auf folgende zwei Hauptformen zurückführen :



Ellagsäure. Anhydrid I. Anhydrid II.

Die Darstellung eines Acetylderivates konnte hier als Mittel zur Entscheidung der Frage Anwendung finden, sofern Formel I. nur *ein* alkoholisches Hydroxyl enthält, Formel II. dagegen *zwei*. Bei der Behandlung der bei 100° getrockneten Ellagsäure mit Acetanhydrid zeigte sich, dafs erstere unter diesen Verhältnissen bereits bei etwa 150° Wasser verliert und sich in Anhydrid verwandelt, während gleichzeitig ein Acetylderivat dieses Anhydrids gebildet wird. Ellagsäure löst sich in Acetanhydrid nur sehr wenig, gleichwohl aber findet Umwandlung der nicht gelösten Verbindung in ein gelbes Krystallpulver statt, welches sich in Wasser, Alkohol und Eisessig selbst in der Wärme nur sehr wenig löst. Beim Auswaschen durch Decantation bleibt die Verbindung längere Zeit

im Wasser oder im Alkohol suspendirt. Es genügt, der Suspension einen Tropfen Salpetersäure zuzusetzen, um nach kurzer Zeit eine klare Flüssigkeit zu erhalten. Eisenchlorid giebt weder mit der wässerigen Lösung noch mit der Verbindung selbst eine Färbung, während dieselbe mit Ellagsäure in neutraler Flüssigkeit sogleich auftritt. Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; bei schwacher Erwärmung dieser Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol entwickelt sich Essigäther. Von der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz führten :

1,176 Grm. zu 0,557 $P^2Mg^2O^7$, entsprechend 0,4316 Acetyl = 36,6 pC.

Diese Menge Acetyl ist viel zu grofs für *ein* Aequivalent und sie schliefst also die Formel I. aus; aber sie beträgt auch bedeutend mehr als *zwei* Aequivalente. Bei der Berechnung kommt man zu dem unerwarteten Resultat, dafs die Verbindung ein *vierfach* acetylirtes Ellagsäureanhydrid :

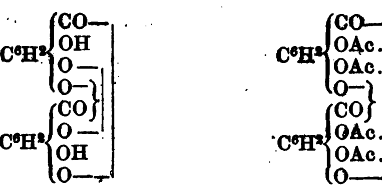
$C^{14}H^2(C^4H^3O)^4O^8$ oder wahrscheinlicher $C^{14}H^4(C^4H^3O)^4O^8$

darstellt. Dasselbe enthält in der That, der Analyse genau entsprechend, 36,5 pC. Acetyl. Auch die Elementaranalyse stimmt mit letzterer Formel recht gut überein :

	Gefunden	$C^{22}H^{16}O^{12}$
C	56,0	56,0
H	3,8	3,4.

Das Resultat der Analyse schliefst auch die Annahme aus, es handele sich um eine Verbindung von Acetanhydrid mit Diacetylellagsäure. Eine solche Verbindung würde nur 54,1 pC. C verlangen, während in allen Analysen 56 pC. gefunden wurden. Auch müfste eine solche den sauren Acetaten vergleichbare Verbindung sich mit warmem Wasser zersetzen, während das Acetylderivat 24 Stunden lang mit Wasser von 60° in Berührung weder Essigsäure abgab, noch Wasser aufnahm. Das Acetylellagsäureanhydrid ist also eben so wenig zur Hydratisirung geneigt wie die bei 200° getrocknete Ellag-

säure. Es bleibt demnach nur die Annahme, dafs die im Ellagsäureanhydrid als unter sich verbunden angenommenen zwei Sauerstoffatome sich lösen, um zwei Acetyle aufzunehmen :



Ellagsäure-Anhydrid. Tetracetylanhydrid.

Bei der Bildung einer solchen Verbindung müfste Sauerstoff austreten, und es findet sich in der That in der von der Darstellung des Acetylderivats herrührenden Essigsäurelösung eine gewisse Menge einer braunen Huminsubstanz, ganz ähnlich denjenigen, welche bei Oxydation der Gerbstoffkörper entstehen.

Man sollte erwarten, dafs ein Acetylellagsäureanhydrid von obiger Zusammensetzung bei Einwirkung von Magnesia eine mit Rufigallussäure isomere Verbindung, oder unter Wasseraufnahme Digallussäure entstehen lasse. Man erhält indessen ein gelbgrünes Magnesiasalz, welches mit verdünnter Salzsäure gewöhnliche Ellagsäure liefert und die rothe Reaction mit salpetriger Säure giebt, während dieselbe mit dem Acetylderivat nicht mehr auftritt. Es ist also noch eine bestimmtere Ansicht darüber zu erlangen, in welcher Weise zwei von den eingetretenen Acetylen mit dem Sauerstoff verbunden sind; das bereits oben erwähnte Auftreten kleiner Mengen von Ellagsäure bei der Zersetzung der Acetylgerbsäure mittelst Magnesia ist für diese Frage nicht ohne Interesse.

Rufigallussäure.

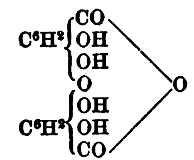
Die Rufigallussäure $C^{14}H^8O^8$ unterscheidet sich von der Gerbsäure $C^{14}H^{10}O^9$ durch *ein* Molecul Wasser und von zwei

Moleculen Gallussäure durch *zwei* Molecule Wasser. Sie entsteht bekanntlich bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Gallussäure bei 100 bis 140° unter Bildung einer purpurvioletten Lösung. Dieselbe entsteht mit Digallussäure bereits bei 70 bis 80°; die Farbe der Lösung ist jedoch etwas mehr blauviolett und das Product ist weniger rein als das direct aus Gallussäure dargestellte. Giefst man die Schwefelsäurelösung in Wasser, so scheidet sich die Rufigallussäure mit einer braunen Substanz verunreinigt ab, Die concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Digallussäure in jene braune Substanz und in Gallussäure und verwandelt letztere in statu nascendi sogleich in Rufigallussäure. Digallussäure wird bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Gallussäure *nicht* als Zwischenproduct gebildet. Gerade mit Beziehung hierauf habe ich die oben erwähnten Versuche mit Schwefelsäure verschiedener Concentration und bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Es zeigte sich, dafs bei eben anfangender Bildung von Rufigallussäure keine Gerbsäure in der Flüssigkeit nachweisbar ist.

Bezüglich der Frage, welche Gruppen der Gallussäure bei der Bildung der Rufigallussäure vorzugsweise angegriffen werden, ist es von Interesse, dafs auch Gallussäureäther beim Erwärmen mit Schwefelsäure Rufigallussäure liefert und dafs hierbei die Aethylgruppen in der Form von Alkohol austreten. Giefst man das Product der Einwirkung wie gewöhnlich in kaltes Wasser und destillirt dann die entstehende verdünnte Schwefelsäure, so geht mit den ersten Antheilen des Destillats Alkohol über. Sättigt man diese Antheile mit Natriumcarbonat und destillirt wieder die ersten Antheile und wiederholt diese Operation ein zweites Mal, so kann der Alkohol durch den Geruch, durch Bildung von Essigäther, durch Einwirkung von Kaliumchromat und Schwefelsäure und durch reichliche Jodoformbildung nach Lieben erkannt werden.

Auch der Aether der Triacetylgallussäure *) giebt beim Erwärmen mit Schwefelsäure Rufigallussäure und es bildet sich Essigäther, welchen man beim Verdünnen des Gemisches mit Wasser sogleich am Geruch erkennt.

Bei der Bildung von Rufigallussäure wirkt also die Schwefelsäure auf die Carboxylgruppen der Gallussäure und schliefst davon zwei unter Wasserelimination aneinander. Hiermit ganz übereinstimmend zeigt die Rufigallussäure keine Tendenz zur Bildung von Salzen und hat im Allgemeinen nicht mehr die Eigenschaften einer Säure. Wenn nun bei Verkettung von zwei Moleculen Gallussäure das *eine* Wassermolecul durch die beiden Carboxyle geliefert wird, so mufs das zweite Wassermolecul nothwenigerweise durch zwei Hydroxyle geliefert werden und wir gelangen dann zur Formel :



Die doppelte Sauerstoffbindung deutet auch auf eine schwierigere Zersetzbarkeit, wie es denn in der That bis jetzt nicht gelungen ist, die Rufigallussäure wieder in Gallussäure überzuführen. — Nach der gegebenen Formel müssen sich noch vier Acetyle in die Rufigallussäure einführen lassen. Sie löst sich zwar selbst in kochendem Acetanhydrid nur sehr wenig auf, aber fein gepulverte Rufigallussäure verwandelt sich bei längerem Kochen mit Acetanhydrid in gelbe oder grüngelbe Krystallschuppen eines Acetylderivates, welches sich nicht in Wasser und auch nur wenig in kochendem Alkohol löst. Das beste Lösungsmittel ist kochender Eisessig,

*) Dieser Aether, von dem ich früher angab, dafs das aufbewahrte Präparat nach längerer Zeit Krystalle abgesetzt habe, ist nun zum gröfsten Theil in eine weifse Krystallwasse umgewandelt.

welcher die Verbindung beim Erkalten in kleinen schwefelgelben glänzenden Prismen auskrystallisiren läfst. Die Analyse derselben ergab :

55,7 pC. C, 3,5 pC. H und 36,3 pC. Acetyl.

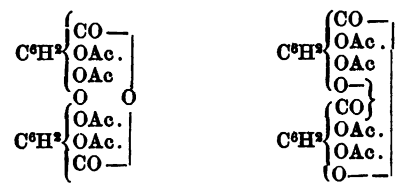
Die Formel der Tetracetylrufigallussäure :

$$C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{8} = C^{22}H^{16}O^{12}$$

verlangt :

55,9 pC. C, 3,4 pC. H und 36,4 pC. Acetyl.

Die Acetylverbindung löst sich in warmer concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe und die Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser gewöhnliche Rufigallussäure ab. In Kalilauge löst sich das Acetylderivat zuerst mit gelber Farbe, welche dann in Violett übergeht. Es ist isomer mit dem oben erwähnten Acetylderivat des Ellagsäureanhydrids :



Rufigallussäure-Derivat. Ellagsäure-Derivat.

Die hier für die Rufigallussäure entwickelte Formel ist mehr auf dem Wege der Ausschliefsung als auf dem des directen Versuchs ermittelt und sie kann daher nicht als mit demselben Grade von Sicherheit festgestellt betrachtet werden, wie diejenige der Digallussäure und der Ellagsäure; sie bedarf vielmehr noch der weiteren Discussion. Eine von Jaffé in den Berliner Berichten **3**, 694 vorgeschlagene Formel empfiehlt sich weder durch Einfachheit der Formel, noch durch eine solche der anzunehmenden Bildungsweise. Jaffé stützt seine Formel namentlich auf die Bildung von Anthracen bei Reduction der Rufigallussäure durch Zinkstaub, wobei noch zu bemerken ist, dafs Grimaux und Lauth (Bulletin soc. chim. Paris. **15**, 6) den auftretenden Kohlenwasserstoff als vom An-

thracen verschieden betrachten. Schreibt man übrigens die in dieser Abhandlung entwickelte Formel der Rufigallussäure mit Bezug auf das Benzolschema:

```
     OH H         H OH
      C═C         C═C
     /   \       /   \
   HC     C—O—C       CH
     \\  //     \\   //
      C—C         C—C
     OH  \       /  OH
          CO—O—CO
```

so tritt die Beziehung zum Anthracen und zum Oxychinon noch viel einfacher hervor, als diefs bei der von Jaffé vorgeschlagenen Formel der Fall ist.

Die im Laufe der letzten zwei Jahre in einzelnen vorläufigen Anzeigen besprochenen und in der vorstehenden Abhandlung ausführlicher dargelegten Untersuchungen haben inzwischen in einer so eben erschienenen Mittheilung von J. Löwe (Zeitschr. für analyt. Chemie **11**, 365) über reine Gerbsäure eine erfreuliche Bestätigung gefunden. Löwe ist von seiner früheren Ansicht, die Gallussäure sei ein Oxydationsproduct der Gerbsäure, zurückgekommen. Für in verschiedener Weise gereinigte und wohl getrocknete Gerbsäure aus Tannin fand er bei der Analyse Zahlen, nach welchen die Beziehungen der Gerbsäure zu ihren Derivaten nur vermittelst der Formel $C^{14}H^{10}O^{9}$ (Digallussäure) leicht verständlich dargelegt werden können. So gereinigte Gerbsäure gab bei Zersetzung mit heifsen verdünnten Säuren keine irgend erhebliche Menge von Glycose, und es steht diefs ganz in Uebereinstimmung mit dem, was ich oben über Darstellung von Pentacetylgerbsäure aus käuflichem Tannin gesagt habe.

In einem Punkte jedoch habe ich Löwe's Angaben noch zu bestreiten. Er giebt nämlich an (a. a. O. S. 380), dafs Gerbsäure sich bei 100^0 unter Entwickelung von schwefliger

Säure in concentrirter Schwefelsäure auflöse und ein braunes amorphes, in Kali mit brauner Farbe lösliches Product bilde, *welches zur Rufigallussäure in keiner Beziehung stehe und beim Erwärmen kein Sublimat von Rufigallussäure liefere.* — Wenn ich dagegen oben angebe, dafs bei Einwirkung von heifser Schwefelsäure auf Digallussäure unreine Rufigallussäure entstehe, so stütze ich meine Angabe gerade darauf, dafs mir die unreine Substanz *bei der Sublimation reine Rufigallussäure lieferte,* welche mir die charakteristischen Reactionen mit Schwefelsäure und mit Kalilauge in ausgezeichneter Weise gab. Unterwirft man reine Rufigallussäure der Sublimation, so verkohlt ein grofser Theil und man erhält nur eine geringe Ausbeute. Die Ausbeute ist natürlich geringer, wenn man es mit unreiner Säure zu thun hat und es mufs hier aufserdem die Sublimation mit viel gröfserer Vorsicht geleitet werden. Arbeitet man mit gereinigtem Tannin, so ist vielleicht die Rufigallussäure noch weniger rein als die aus Digallussäure dargestellte, die Ausbeute wohl geringer und die Sublimation noch schwieriger und in diesen Verhältnissen hat ohne Zweifel Löwe gearbeitet. Vor Absendung dieser Abhandlung habe ich, um mich in noch weniger günstige Bedingungen zu setzen, gallussäurefreies Tannin mit Schwefelsäure umgewandelt. Die mit Wasser ausgefällte fast schwarze Masse gab aber auch in diesem Falle bei vorsichtiger Sublimation krystallinische Rufigallussäure in geringer Menge. — Ferner stellte ich den folgenden Versuch an. Eine Lösung von fast reiner Rufigallussäure in concentrirter Schwefelsäure wurde bei 100° mit Rohrzucker digerirt, bis eine tief schwarze Flüssigkeit erzeugt war. Diese mit Wasser ausgefällt gab eine kohleartige Masse und selbst diese gab bei vorsichtiger Sublimation reine Rufigallussäure, und selbst dann, als man noch das gleiche Volum Beinschwarz zugesetzt hatte. Ich bestehe

also darauf, dafs bei der Umwandlung der Digallussäure neben einem anderen Zersetzungsproduct eine ziemliche Menge von Rufigallussäure erzeugt wird.

Es ist mir nicht recht verständlich, wenn Löwe weiter sagt :

„Wäre die Galläpfelgerbsäure nur als ein Derivat der Gallussäure aufzufassen, so würde die Rothgallussäure wahrscheinlich auch bei obiger Behandlung ein Derivat der Gallussäure sein. In dieser Beziehung beruht der Procefs der Bildung der Gallussäure aus Galläpfelgerbsäure nicht allein auf der Aufnahme der Elemente des Wassers, sondern ist sicherlich noch an eine gleichzeitige Umlagerung geknüpft.“

Wird indessen aus Gerbsäure bei Behandlung mit heifser concentrirter Schwefelsäure wirklich Rufigallussäure gebildet und beachtet man die Beziehungen, wie sie in der vorliegenden Abhandlung zwischen Gallussäure und Rufigallussäure einerseits und zwischen Gallussäure, Gerbsäure und Ellagsäure andererseits als den bis heute bekannten Thatsachen sich am besten anschliefsend dargelegt worden sind, so kann schliefslich die von Löwe gemachte Annahme der gleichzeitigen Umlagerung als überflüssig betrachtet werden, da sie für die Erklärung und die Coordination der vorhandenen Thatsachen durchaus nicht nöthig erscheint.

Florenz, Istituto superiore.

Berichtigung in Betreff des Carbazolins;

von *Carl Gräbe.*

(Eingelaufen den 15. October 1873.)

Von befreundeter Seite darauf aufmerksam gemacht, dafs sich in der Abhandlung von Glaser und mir über Carbazol Versehen in Betreff der Salze des Carbazolins *) eingeschlichen haben, beeile ich mich die betreffenden Stellen, deren Unrichtigkeit ich bisher nicht bemerkt hatte, zu verbessern. Das erste Versehen bezieht sich auf die Formeln der drei beschriebenen Salze, welche in Folge desselben Schreibfehlers 6 Atome Wasserstoff zu wenig enthalten und deshalb durch folgende ersetzt werden müssen :

$C_{12}H_{15}N, HCl,$
$C_{12}H_{15}N, HBr,$
$C_{12}H_{15}N, HJ.$

Die für Chlor und Jod berechneten Werthe beziehen sich auf die richtige Formel, dagegen ist bei Brom der berechnete Werth = 31,69 und nicht = 32,26. Unangenehmer als dieses Versehen, welches jeder Leser leicht erkennen und verbessern kann, ist das, welches ich in Bezug auf die Elementaranalyse des jodwasserstoffsauren Carbazolins zu berichtigen habe. Ich habe beim Niederschreiben, wie ich aus meinem Analysenheft ersehe, an Stelle der Analyse des jodwasserstoffsauren Carbazolins die von einem nitrirten Carbazolin eingetragen und ist deshalb die auf Seite 358 mitgetheilte Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie die Angabe der berechneten Werthe zu streichen und durch folgende Analyse (I.) zu ersetzen. Ich habe das jodwasserstoffsaure Salz nochmals dargestellt und analysirt, da die frühere Analyse zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff ergiebt, was wahrscheinlich daher rührt, dafs sich das Salz beim Trocknen etwas zersetzt hatte. Die neuen Analysen sind unter II. und III. aufgeführt.

I. 0,2586 Grm. gaben 0,4599 CO_2 und 0,1410 H_2O.
II. 0,2356 Grm. gaben 0,4155 CO_2 und 0,1169 H_2O.
III. 0,3317 Grm. gaben 0,2614 AgJ.

		Gefunden		
	Berechnet	I.	II.	III.
C_{12}	47,84	48,49	48,09	—
H_{16}	5,31	6,06	5,51	—
J	42,18	—	—	42,18

*) Diese Annalen 163, 356.

Mittheilungen aus Prof. Lieben's Laboratorium an der Universität zu Prag.

(Eingelaufen am 9. August 1873.)

(Der kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung vom 24. Juli 1873.)

---

1. Ueber die in roher Gährungsbuttersäure enthaltene Capronsäure;

von *Adolf Lieben.*

Die Untersuchungen Grillone's *) über die aus roher Gährungsbuttersäure abgeschiedene Capronsäure haben es wahrscheinlich gemacht, dafs dieselbe identisch mit der von mir und Rossi synthetisch dargestellten normalen Capronsäure sei. Indessen hatte sich Grillone damals auf die Darstellung und Untersuchung des Baryum- und Calciumsalzes beschränkt und die freie Säure selbst, die freilich nur schwer ganz rein zu gewinnen ist, nicht weiter geprüft. Ich hielt daher ein weiteres Studium der Gährungscapronsäure sowohl zur Entscheidung der obigen Frage als auch als Grundlage zur Vergleichung der Capronsäuren verschiedenen Ursprungs für nothwendig und stellte, da die Siedepunkte bei der Vergleichung isomerer fetten Säuren und Alkohole besonders wichtig sind, aufser möglichst reiner Gährungscapronsäure auch deren Aether dar. Zugleich veranlafste ich Herrn Kottal, im hiesigen Laboratorium aufser dem bereits von Grillone dargestellten Calcium- und Baryumsalz noch einige andere Salze darzustellen und auf Krystallwassergehalt und Löslichkeit zu untersuchen.

---

*) Diese Annalen 165, 132.

Die folgenden Untersuchungen haben trotz mancher nicht ganz aufgeklärten Abweichung mich in der Meinung bestärkt, dafs die Gährungscapronsäure mit der synthetischen normalen Säure identisch, sowie dafs sie jedenfalls von der aus Gährungsamylalkohol dargestellten verschieden ist. Die folgende Zusammenstellung zeigt, worauf sich dieser Schlufs stützt und welche Abweichungen dabei beobachtet wurden.

	Synth. normale Säure	*Gährungssäure*	
Capronsäure	siedet bei 204,5-205° bei 738,5 MM. (Lieben und Rossi)	siedet bei 205° bei 746 MM. (Lieben)	
Aethylcapronat	siedet bei 165,5-166° bei 735,8 MM. (Lieben und Rossi)	siedet bei 166,9-167,3° bei 738 MM. (Lieben)	
Calciumcapronat	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ 100 Th. der bei 18,5° gesättigten Lösung enthalten 2,70 Theile wasserfreies Salz (Lieben und Rossi)	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ 100 Theile der bei 21—22° gesättigten Lösung enthalten 4,4 Th. wasserfreies Salz (Grillone)	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ 100 Th. der bei 19,5° gesättigten Lösung enthalten 2,75 Th. wasserfreies Salz (Kottal)
Barymcapronat	$Ba(C_6H_{11}O_2)_2$ 100 Th. der bei 18,5° gesättigten Lösung enthalten 8,49 Theile wasserfreies Salz (Lieben und Rossi)	$Ba(C_6H_{11}O_2)_2$ 100 Theile der bei 21 - 22° gesättigten Lösung enthalten 8,3 Th. wasserfreies Salz (Grillone)	$Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$ 100 Th. der bei 23° gesättigten Lösung enthalten 11,53 Th. wasserfreies Salz (Kottal)

Woran es liegt, dafs das von Kottal aus Gährungscapronsäure dargestellte Baryumsalz eine andere Zusammensetzung (in Bezug auf Krystallwasser) und eine etwas andere Löslichkeit als das von Grillone dargestellte Salz zeigt, ist vorläufig nicht klar, ebensowenig wie die Ursache der von Grillone und Kottal etwas verschieden gefundenen Löslichkeit des Calciumsalzes. Doch mufs hervorgehoben werden, dafs die Zusammensetzung des gährungscapronsauren Calciums stets gleich der des normalcapronsauren gefunden

wurde, dafs Kottal's Löslichkeitsbestimmung ebenfalls dazu stimmt und dafs andererseits Grillone's Angaben über Zusammensetzung und Löslichkeit des gährungscapronsauren Baryums vollständig mit meinen und Rossi's Beobachtungen über das normale Capronat übereinstimmen. Auch die bei drei verschiedenen Temperaturen beobachteten specifischen Gewichte des Gährungscapronsäureäthers fallen mit den für den Aether der normalen Capronsäure gefundenen zusammen. Ich betrachte es ferner als wahrscheinlich, dafs die in den Fetten enthaltene Capronsäure die normale Säure sei; dafür spricht die annähernde Uebereinstimmung der einst von Chevreul am Calcium-, Baryum- und Strontiumsalz ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen mit den an den entsprechenden Salzen der synthetischen normalen und der Gährungscapronsäure gemachten Beobachtungen. Dafs ich auch die von Franchimont und Zincke aus Heracleumöl erhaltene Capronsäure für normale Säure zu halten geneigt bin, habe ich schon früher ausgesprochen.

Ich gehe nun zur Darlegung der experimentellen Resultate über.

Aus käuflicher Gährungsbuttersäure wurde durch fractionirte Destillation, wiederholtes Waschen der über 180° siedenden Partie jedesmal mit dem sechsfachen Volum Wasser (um Buttersäure zu entfernen) und dann neuerdings aufgenommene fractionirte Destillation Capronsäure dargestellt. Ich überzeugte mich bei dieser Gelegenheit, dafs sehr kleine Mengen von noch höher siedenden und kohlenstoffreicheren Säuren zugegen sind, und dieser Umstand trägt wesentlich dazu bei, die Reindarstellung der Capronsäure auch durch oft wiederholte fractionirte Destillation zu erschweren. Auch die Siedepunktsbestimmung wird dadurch, dafs eine vollständig scharfe Trennung der Capronsäure von den niedriger und von den höher siedenden Säuren sich kaum erreichen läfst, etwas minder zu-

verlässig. Ich fand als Mittel mehrerer mit zwei verschiedenen Thermometern, für die ich Correctionstabellen entworfen hatte, ausgeführten Bestimmungen den Siedepunkt 205° unter dem auf 0° reducirten Druck 746 MM., wobei die für den herausragenden Quecksilberfaden angebrachten Correctionen 4 bis 5° betrugen. Die einzelnen Bestimmungen wichen innerhalb der Grenzen eines Grades von einander ab *).

*) Ich glaube, dafs man bei so hohen Temperaturen mit Siedepunktsbestimmungen, die auch nur auf 1° genau sind, im Allgemeinen zufrieden sein mufs und dafs bei weitem die meisten der vorhandenen Bestimmungen keineswegs auf 1° zuverlässig sind. Wendet man, wie das so oft geschieht, uncontrolirte oder nur für die Fundamentalpunkte controlirte Thermometer an, so ist man dadurch allein, auch bei tadelloser Ausführung des Versuchs und Anwendung aller sonstigen Cautelen, der Gefahr ausgesetzt, Fehler von mehreren Graden zu begehen. (Bei etwa 260° beträgt der aus dem ungleichen Volum der gleichen Gradezahl entspringende Fehler bei den käuflichen Thermometern häufig 5 und selbst 10°; gewöhnlich verengt sich das Lumen der Thermometer nach oben.) Aber selbst wenn man durch Verschiebung eines Quecksilberfadens das Thermometer calibrirt, die Fundamentalpunkte bestimmt und eine Correctionstabelle entworfen hat, so läfst sich bei über 200° liegenden Temperaturen ein sehr hoher Grad von Genauigkeit doch nicht erreichen. Weder ist die Correctionstabelle absolut genau, noch läfst sich die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden mit vollständiger Genauigkeit machen; wenn nun jede dieser Correctionen mehrere Grade beträgt, wie es bei hohen Temperaturen meistens der Fall ist, so ergiebt sich eine ziemlich erhebliche Unsicherheit. Zieht man weiter in Betracht, dafs durch von selbst eintretende Aenderung des Gefäfsvolums die Fundamentalpunkte sich verschieben und dafs derlei Verschiebungen (etwa um $^1/_2$°) mitunter sehr plötzlich während eines Experimentes eintreten können (was auch wieder bei höheren Temperaturen viel leichter als bei niedrigeren stattfindet), so wird man die am Eingang dieser Note hingestellte Bemerkung wohl gerechtfertigt finden. Ueberhaupt scheint mir die Genauigkeit der Thermometer, namentlich von Chemikern, oft überschätzt zu werden. Zur Vermeidung von Selbsttäuschungen über den Grad der erreichten Genauigkeit würde es sich empfehlen, bei Bestimmung besonders von hochgelegenen Siedepunkten 2 oder 3 verschiedene Thermometer in Anwendung zu bringen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat :

0,4712 Grm. gaben 1,0751 CO_2 und 0,4524 H_2O.

In 100 Theilen :

	Gefunden	$C_6H_{12}O_2$
Kohlenstoff	62,22	62,07
Wasserstoff	10,66	10,34
Sauerstoff	—	27,59.

Die Gährungscapronsäure erwies sich als optisch vollkommen inactiv. Für das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurde gefunden :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	0,9438	0,928	0,9164.

Diese Zahlen sind circa um 1 in der dritten Decimale kleiner als ich früher für die synthetische normale Capronsäure gefunden habe. Die Differenz, wenn auch klein, ist jedenfalls gröfser als die Versuchsfehler; doch glaube ich nicht daraus schliefsen zu müssen, dafs hier eine isomere Säure vorliegt, sondern möchte eher glauben, dafs Unreinheit des Präparates an der Verschiedenheit schuld sei, und zwar bietet die synthetisch dargestellte Capronsäure gröfsere Garantieen der Reinheit, als die durch fractionirte Destillation abgeschiedene Gährungscapronsäure.

Aethylcapronat. — Zur Darstellung desselben wurden 11 Grm. der analysirten Säure mit 11 Grm. Alkohol à 99 pC. gemischt und 5,5 Grm. concentrirter Schwefelsäure allmälig einfliefsen lassen. Es trat Erwärmung doch keine Färbung ein und es bildeten sich fast sogleich zwei Schichten. Ich liefs nun bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag stehen, entfernte dann die untere Sehicht, wusch die obere Aetherschicht successive mit alkalischem dann mit reinem Wasser und trocknete sie mit Chlorcalcium. Ihr Gewicht in trockenem Zustande betrug 12,5 Grm. (anstatt theoretisch 13,65 Grm.); sie bestand, wie die Destillation zeigte, bei der alsbald ein nahezu constant siedendes Product erhalten wurde, fast ganz aus reinem

Capronsäureäther. Die Analyse gab folgende, mit der Formel $C_2H_5C_6H_{11}O_2$ übereinstimmende Resultate.

I. 0,3517 Grm. gaben 0,8592 CO_2 und 0,3602 H_2O.

II. 0,3637 Grm. gaben 0,8901 CO_2 und 0,3773 H_2O.

In 100 Theilen :

	Gefunden		
	I.	II.	Berechnet
Kohlenstoff	66,63	66,74	66,67
Wasserstoff	11,38	11,52	11,11
Sauerstoff	—	—	22,22.

Der Siedepunkt des Capronsäureäthers wurde bei 166,9 bis 167,3° unter dem auf 0° reducirten Druck von 738 MM. gefunden, wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 3,5° betrug. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes im Vergleich zu Wasser von denselben Temperaturen gab folgende Werthe :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	0,8898	0,8728	0,8596.

Diese Zahlen stimmen mit den früher für das specifische Gewicht des aus synthetisch erzeugter normaler Capronsäure bereiteten Aethers gefundenen fast vollständig überein und liefern somit ein weiteres Argument für die Identität der Gährungs- und der Normalcapronsäure.

Da die für das specifische Gewicht der Gährungscapronsäure erhaltenen Werthe minder gut stimmten, was, wie ich schon oben bemerkte, wohl nur in der Unreinheit der Säure seinen Grund hat, auch der Siedepunkt der Säure minder constant war als der des Aethers; so dürfte es in Zukunft zur Darstellung reiner Gährungscapronsäure empfehlenswerth sein, die durch Waschen und fractionirte Destillation möglichst gereinigte Säure in Aether überzuführen und aus dem durch fractionirte Destillation leicht rein zu erhaltenden Aether die Säure wieder abzuscheiden.

2) Ueber gährungscapronsaure Salze;

von *Franz Kottal.*

Zur Darstellung der folgenden Salze bediente ich mich der aus käuflicher Gährungsbuttersäure in der Weise, wie in Prof. Lieben's vorstehender Abhandlung beschrieben ist, abgeschiedenen Capronsäure. Leider konnte keines derselben in schönen deutlichen oder besonders wohl charakterisirten Krystallen erhalten werden.

Calciumcapronat. — Die Säure wurde mit Kalkmilch digerirt, der überschüssige Kalk mittelst Kohlensäure in der Wärme ausgefällt und darauf das Filtrat durch Abdunsten im Vacuum zur Krystallisation gebracht. Die erkaltenen kleinen Krystallblättchen wurden durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrocknet, fein gepulvert, abermals zwischen Papier ausgepreſst und so zur Analyse verwendet.

0,789 Grm. des Salzes verloren bei allmäligem Erhitzen auf 120° 0,05 H_2O und lieferten mit verdünnter Schwefelsäure im Tiegel behandelt und in der Muffel erhitzt*) 0,372 $CaSO_4$, entsprechend 0,1094 Calcium.

---

*) Diese und alle folgenden ähnlichen Bestimmungen wurden mit Anwendung des folgenden, von Prof. Lieben angegebenen und von ihm seit lange für solche Zwecke benutzten Verfahrens ausgeführt. In den Boden einer kleinen Muffel werden zwei kreisrunde Löcher gebohrt. Das eine ganz nahe der hinteren Muffelwand ist gerade so groſs, um das obere Ende einer Bunsen'schen Lampe durchstecken zu können, das zweite näher zur Muffelöffnung gelegene Loch hat eine hinreichende Gröſse, um einen Tiegel etwa zur Hälfte darein zu versenken, so daſs das Loch durch denselben verschlossen wird und nur die weitere obere Hälfte des conischen Tiegels innerhalb der Muffel steht, die untere Hälfte dagegen nach unten herausragt. Wenn man nun die Lampe anzündet, so streicht die Flamme an der gewölbten Muffeldecke sich ausbreitend gerade wie in einem Flammofen über den Tiegel hin und erhitzt ihn nur von oben. Das Spritzen, das sonst beim Erhitzen eines Tiegels, der eine zu verdampfende Flüssigkeit und einen darin suspendirten

Daraus folgt für den capronsauren Kalk die Formel $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$, wie folgende Zusammenstellung zeigt. In 100 Theilen :.

	Gefunden	Berechnet
Calcium	13,86	13,89
Krystallwasser	6,33	6,25.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde die Mutterlauge verwendet, aus der sich beim allmäligen Abdunsten im Vacuum reichlich Krystalle ausgeschieden hatten und die man daher als gesättigte Lösung betrachten durfte.

7,126 Grm. dieser bei 19,5° gesättigten Lösung wurden zuerst im Vacuum zur Trockne verdunstet und dann der Salzrückstand bei 120° getrocknet; er wog 0,196 Grm.

Demnach enthalten 100 Theile einer bei 19,5° gesättigten Lösung 2,75 Theile wasserfreies Calciumcapronat. Um jedoch sicher zu sein, dafs dieser aus der Mutterlauge erhaltene Salzrückstand wirklich noch reiner und neutraler capronsaurer Kalk war, wurde durch Behandlung desselben mit verdünnter Schwefelsäure und Erhitzen in der Muffel eine Calciumbestimmung darin ausgeführt.

Aus den obigen 0,196 Grm. des bei 120° getrockneten Salzrückstands wurden 0,097 $CaSO_4$, entsprechend 0,0285 Calcium erhalten,

---

Niederschlag enthält, so leicht eintritt, wird auf diese Art mit Leichtigkeit vermieden. Je nachdem man die Flamme gröfser oder kleiner macht, je nachdem man den Tiegel offen läfst oder bald mehr bald minder durch seinen Deckel verschliefst, kann man die Schnelligkeit des Abdampfens und die Temperatur die man hervorbringen will und die sich nach der Natur der abzudampfenden Flüssigkeit (Wasser, Schwefelsäure u. s. w.) richtet, nach Belieben regeln. Will man die von oben strahlende Hitze noch verstärken, oder fürchtet man, dafs aus der erhitzten Muffeldecke sich Stäubchen loslösen und in den Tiegel fallen könnten, so braucht man nur die obere Wölbung durch ein Platinblech zu überkleiden. Nach vollständig beendetem Abdampfen und Trocknen in der Muffel kann man natürlich den Tiegel herausnehmen und ausglühen.

was einem Gehalt von 14,54 pC. Calcium entspricht. Die Theorie fordert für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$ 14,91 pC. Calcium.

Baryumcapronat. — Es wurde durch Sättigen der Säure mit Barytwasser und Entfernung des überschüssig zugesetzten Baryts mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Die genau neutral reagirende abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Vacuum bis zu reichlicher Krystallabscheidung verdunstet, wobei Büschel von sehr kleinen Nadeln erhalten wurden.

I. 1,209 Grm. des Salzes (zwischen Papier ausgepreſst) verloren bei 120° 0,16 H_2O und lieferten bei Behandlung mit Schwefelsäure in der Muffel 0,655 $BaSO_4$, entsprechend 0,3851 Baryum.

II. 1,148 Grm. desselben Salzes lieferten 0,149 H_2O und 0,631 $BaSO_4$, entsprechend 0,371 Baryum.

Aus diesen Analysen ergiebt sich für das krystallisirte Baryumcapronat die Formel $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

In 100 Theilen :

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Baryum	31,92	32,31	32,54
Krystallwasser	12,40	12,97	12,82.

Die Löslichkeitsbestimmung wurde wie oben ausgeführt.

4,891 Grm. der Mutterlauge, die eine Temperatur von 23° hatte, im Vacuum verdunstet, hinterlieſsen einen Salzrückstand, der bei 120° getrocknet 0,564 Grm. wog.

Somit enthalten 100 Theile einer bei 23° gesättigten Lösung 11,53 Theile wasserfreies Baryumcapronat.

Der obige Salzrückstand, zur Controle in $BaSO_4$ übergeführt, gab 0,356 Grm., enthält also 0,209 Grm. d. i. 37,05 pC. Baryum. Die Theorie fordert für wasserfreies Baryumcapronat 37,33 pC. Baryum, was mit dem Gefundenen hinlänglich übereinstimmt.

Strontiumcapronat. — Es wurde ebenso wie das Baryumsalz dargestellt und die Untersuchung in genau derselben Weise durchgeführt.

0,951 Grm. der zwischen Papier ausgepreſsten fein gepulverten Krystallblättchen lieferten beim Trocknen bei 120° 0,136 H_2O und weiter 0,464 $SrSO_4$, entsprechend 0,2212 Strontium.

Daraus ergiebt sich die Formel $Sr(C_6H_{11}O_2)_2 + 3 H_2O$.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Strontium	23,24	23,55
Krystallwasser	14,30	14,53.

3,124 Grm. der bei 24° gesättigten Mutterlauge im Vacuum verdunstet gaben 0,278 bei 120° getrockneten Salzrückstand, der aus wasserfreiem neutralem Strontiumcapronat bestand, denn er lieferte bei Behandlung mit Schwefelsäure 0,159 $SrSO_4$ und enthielt somit 27,27 pC. Strontium, während sich 27,55 pC. Strontium für wasserfreies Salz berechnen.

100 Theile einer bei 24° gesättigten Lösung enthalten daher 8,89 Theile wasserfreies Strontium-Capronat.

Cadmiumcapronat. — Frisch gefälltes feuchtes Cadmiumhydroxyd wurde mit Capronsäure und Wasser in der Reibschale verrieben bis neutrale Reaction eintrat, hierauf abfiltrirt und die Lösung im Vacuum bis zu reichlicher Krystallabscheidung verdunstet.

1,086 Grm. des zwischen Papier gepreſsten Salzes verloren bei 120° 0,1045 H_2O und lieferten bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Muffel 0,59 $CdSO_4$, entsprechend 0,3176 Cadmium.

Daraus ergiebt sich die Formel $Cd(C_6H_{11}O_2)_2 + 2 H_2O$.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Cadmium	29,24	29,63
Krystallwasser	9,62	9,52

5,303 Grm. der bei 23,5° gesättigten Mutterlauge hinterlieſsen nach dem Verdunsten im Vacuum 0,051 Grm. bei 120° getrockneten Salzrückstand, der aus wasserfreiem neutralem Salz bestand, denn er lieferte bei Behandlung mit Schwefelsäure in der Muffel 0,0308 $CdSO_4$, enthielt also 0,01658 Grm, d. i. 32,5 pC. Cadmium, während man für $Cd(C_6H_{11}O_2)_2$ 32,74 pC. Cadmium berechnet.

100 Theile der bei 23,5° gesättigten Lösung enthalten daher 0,96 Theile wasserfreies Cadmiumcapronat.

Zinkcapronat. — Es wurde ebenso wie das Cadmiumsalz dargestellt und gleichfalls nur in sehr undeutlichen Krystallen erhalten.

0,82 Grm. des zwischen Filtrirpapier ausgepreſsten gepulverten Salzes verloren bei allmäligem Erhitzen auf 120° 0,046 H_2O und lieferten nach Auflösung in verdünnter Salzsäure, Ausfällen der zum Sieden erhitzten Lösung mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,2114 ZnO, entsprechend 0,1697 Zink.

Aus diesen Daten leitet sich für das krystallisirte Zinkcapronat die Formel $Zn(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ ab.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Zink	20,69	20,81
Krystallwasser	5,60	5,74.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde wie sonst die Mutterlauge verwendet.

6,717 Grm. der bei 24,5° gesättigten Lösung hinterlieſsen nach dem Abdunsten im Vacuum 0,069 bei 120° getrockneten Salzrückstand.

Somit enthalten 100 Theile einer bei 24,5° gesättigten Lösung 1,03 Theile wasserfreies Zinkcapronat. Zur Controle der chemischen Beschaffenheit des Rückstandes wurde durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit kohlensaurem Natron der Zinkgehalt desselben bestimmt.

0,069 Grm. des getrockneten Salzes lieferten 0,0189 ZnO, enthalten also 0,0151, d. i. 21,88 pC. Zink, während sich für wasserfreies capronsaures Zink 22,08 pC. berechnet.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden in Prof. Lieben's Laboratorium in Prag ausgeführt.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

(Eingelaufen den 25. August 1873.)

18. Ueber ein Condensationsproduct aus der Oxybenzoësäure;

von *L. Barth* und *C. Senhofer*.

Im Hinblicke auf die Resultate, die wir vor einiger Zeit bei Behandlung von Dioxybenzoësäure mit wasserentziehenden Mitteln erhalten haben, schien es uns des Versuches werth, auch noch andere Benzolcarbonsäuren in den Kreis unserer Arbeiten zu ziehen, und wir haben zunächst die Oxybenzoësäure gewählt, welche, verhältnifsmäfsig leicht zu beschaffen, deswegen einen nicht gering anzuschlagenden Vortheil bot. Destillirt man Oxybenzoësäure für sich, so bemerkt man je nach der verwendeten Menge derselben und nach der mehr weniger hohen Temperatur eine bald sehr stark, bald weniger deutlich hervortretende gelbe Färbung des Destillats *). Die Hauptmenge desselben ist unveränderte Oxybenzoësäure. Nach dem Lösen in Wasser und Behandeln der Lösung mit Thierkohle krystallisirt aus dem Filtrate reine farblose Säure, die gelbfärbende Substanz ist in der Kohle geblieben. Extrahirt

*) Wir wollen hier bemerken, dafs bei Destillation gröfserer Mengen im oberen heifseren Theile des Retortenhalses sich fast immer ein Sublimat von schönen glänzenden, farblosen, oft mehr als Zoll langen Nadeln absetzt. Diese sind reine Oxybenzoësäure, die durch kein anderes Verfahren in so prachtvollen Krystallen erhalten wird. Wir hielten den Körper anfänglich für ein Anhydrid derselben, aber alle Reactionen, vornehmlich der unveränderte Schmelzpunkt zeigten uns, dafs er unveränderte Oxybenzoësäure war.

man die Kohle mit Aether, so färbt sich dieser gelb und nach dem Verdunsten desselben hinterbleiben gelbe Krusten, die allerdings kaum 1 bis 2 pC. der angewendeten Säure betrugen. Noch leichter erhält man den Körper, wenn man das gelb gefärbte Destillat mit viel warmem Wasser behandelt, wobei der gelbe Körper vorzugsweise ungelöst bleibt oder beim Erkalten sich ausscheidet, filtrirt, den Filterrückstand mit Baryt und Thierkohle kocht und die erhaltene rothe Lösung mit Salzsäure fällt. Wegen der schlechten Ausbeute suchten wir deshalb nach einer besseren Methode, den Körper in einigermafsen ausreichender Menge zu gewinnen, und fanden bald, dafs er ziemlich reichlich entsteht, wenn man Oxybenzoësäure mit einem Ueberschufs verdünnter Schwefelsäure (9 Theile Säure auf 1 Theil Wasser) in Röhren einschliefst und auf 180 bis 200° durch 3 bis 4 Stunden erhitzt.

Die verdünntere Säure wurde angewendet, um die Bildung von Sulfoxybenzoësäure, die ja bekanntlich leicht unter solchen Verhältnissen entsteht, möglichst zu vermeiden. Der Röhreninhalt war nach beendigter Reaction dunkelbraun gefärbt. Nach dem Eingiefsen in Wasser schied sich ein flockiger, schwerer, dunkelgrün gefärbter Niederschlag aus, der etwa 25 pC. der angewendeten Oxybenzoësäure betrug. In Lösung blieb neben überschüssiger Schwefelsäure Sulfoxybenzoësäure, die immer noch den bei weitem gröfsten Theil des Reactionsproductes ausmacht und die wir durch Ueberführung in das Kalisalz und weiterhin durch Darstellung von Protocatechusäure daraus als identisch mit der schon früher beschriebenen Sulfosäure erkannten. Daneben findet sich noch etwas unzersetzte Oxybenzoësäure. Der grüne Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in Aetzbaryt gelöst und mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrate fällte Salzsäure gelbgrüne Flocken, die gewaschen und getrocknet wurden. Die Masse kam dann mit Thierkohle gemischt in einen Ex-

tractionsapparat, wo sie mit kochendem Aether behandelt wurde. Diese letzte Operation wurde nöthigenfalls wiederholt, bis der Aether die Substanz von rein gelber Farbe zurückliefs. So gereinigt besteht sie aus gelben krystallinischen Krusten, die sich unter dem Mikroscope als verwachsene verfilzte Nädelchen darstellten. Ihre Farbe ist rein gelb. In Aether ist der Körper verhältnifsmäfsig ziemlich schwer löslich, etwas leichter in Alkohol, aus welchem Lösungsmittel er sich in verworrenen Krystallconglomeraten, die schon mit freiem Auge als solche wahrnehmbar sind, von sehr satt gelber Farbe ausscheidet *). In Wasser, auch in heifsem, ist er fast ganz unlöslich, am unlöslichsten aber in verdünnter Salzsäure. Er enthält kein Krystallwasser. Beim Erhitzen bleibt er bis gegen 300° unverändert, dann wird seine Farbe dunkler, mehr schmutzig gelb, noch höher erhitzt sublimirt er (im Luftstrome bei circa 270°) ohne früher zu schmelzen, verkohlt aber zum Theile dabei; der sublimirte schnell erhitzt schmilzt bei circa 302°. In Schwefelsäure löst er sich mit brauner Farbe, Wasser fällt ihn unverändert wieder heraus. Alkalien geben damit ebenfalls eine intensiv braunrothe Lösung. Bei der Analyse gab er Zahlen, die der Formel $C_{14}H_8O_4$ entsprechen :

	Gefunden			
	I.	II.	III.	$C_{14}H_8O_4$
C	70,37	70,11	70,36 **)	70,00
H	3,69	3,63	3,74	3,33.

Der Körper ist also dem Alizarin isomer und entsteht nach der Gleichung :

$$2\,(C_7H_6O_3) = 2\,H_2O + C_{14}H_8O_4.$$

*) Anthrachryson scheidet sich aus alkoholischer Lösung beim freiwilligen Verdunsten derselben in gelbrothen feinen Nädelchen aus, wie wir nachträglich gefunden haben.

**) Die Substanz zu dieser Analyse war durch Destillation gewonnen.

Er ist wie das Anthrachryson ein Anthracenderivat. Erhitzt man ihn mit Zinkstaub in einer Glasröhre im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, so erhält man ein krystallinisches weifses Sublimat, das nach dem Reinigen und Umkrystallisiren in den bekannten Formen des Anthracens erschien, in Benzol gelöst die blaue Fluorescenz zeigte, eine in rothen Nadeln anschiefsende Pikrinsäureverbindung gab und einen Schmelzpunkt von 212° zeigte. Die Analyse ergab :

	Gefunden	$C_{14}H_{10}$
C	93,97	94,38
H	5,62	5,62.

Der Körper war also unzweifelhaft Anthracen.

Bei der Oxydation mit Chromsäure lieferte er Anthrachinon vom Schmelzpunkte 276,5°.

Das gelbe Condensationsproduct entsteht also ganz analog dem Anthrachryson, indem sich 2 Molecule Oxybenzoësäure unter Wasserverlust zu einem Molecule Bioxyanthrachinon vereinigen, und seine Verschiedenheit von Alizarin, mit dem es isomer ist, beruht darauf, dafs, wie aus seiner Synthese nothwendig folgt, die beiden Hydroxyle nicht in einem Benzolkern sich befinden, sondern auf zwei vertheilt sind. Damit hängt dann wohl auch zusammen, dafs der Körper als Farbstoff nicht zu verwenden ist, indem er auf gebeizten Zeugen nur eine matt gelbrothe Nuance erzeugt *). Wir nennen ihn *Anthraflavon*. Er zeigt nur sehr schwach saure Eigenschaften. Salzartige Verbindungen desselben sind daher nur schwierig rein darzustellen. Wir haben zur Controle das Kali- und Barytsalz näher untersucht und geben weiterhin sein Verhalten

*) Wir müssen hier berichtigend nachtragen, dafs auch das Anthrachryson keine rothe, krappähnliche Färbung hervorzubringen vermag, sondern ebenfalls nur ein mattes, ins Graue ziehendes Röthlichgelb. Die betreffende Bemerkung in unserer früheren Abhandlung war durch einen unliebsamen Verstofs verursacht.

zu anderen Basen. Auch eine Biacetylverbindung haben wir erhalten und analysirt. Löst man Anthraflavon in Ammoniak und verjagt das überschüssige Ammoniak im Wasserbade, so erhält man eine tief braunrothe Lösung, die von Chlorbaryum flockig krystallinisch gefällt wird. Der Niederschlag wird bei Luftabschlufs filtrirt, da die Kohlensäure der Luft schon zersetzend auf ihn einwirkt. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt er ein braunrothes krystallinisches Pulver dar, das bei 130⁰ getrocknet noch 2 Mol. Krystallwasser zurückhält. Die Analyse gab :

	$C_{14}H_6BaO_4 + (H_2O)_2$	Gefunden
C	41,79	42,18
H	2,49	2,49
Ba	34,08	33,90.

In schöneren Krystallen erhält man die Substanz, wenn man das Anthraflavon in Barytwasser löst, die Lösung im Vacuum zur Trockne bringt, dann schnell mit ausgekochtem kaltem Wasser zur Entfernung des überschüssigen Barythydrats behandelt und den Rückstand zur Beseitigung mit ausgeschiedenen kohlensauren Baryts in siedendem Wasser löst, schnell bei Luftabschlufs filtrirt und im Vacuum einengt. Es krystallisirt dann das Barytsalz in hübschen glänzenden braunrothen, mehrere Millimeter langen Nadeln. Es enthält über Schwefelsäure getrocknet 5 Mol. Krystallwasser, die bei 180⁰ entweichen. Die getrocknete Substanz gab bei der Analyse :

	$C_{14}H_6BaO_4$	Gefunden
C	44,80	45,10
H	2,13	2,34
Ba	36,56	36,21.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 180⁰ Wasser :

	$C_{14}H_6BaO_4 + 5 H_2O$	Gefunden
H_2O	19,35	19,72.

Es mag hier besonders bemerkt werden, dafs das Salz schon von der Kohlensäure der Luft ziemlich leicht zersetzt

wird. Läfst man seine wässerige Lösung an der Luft stehen, so beobachtet man bald eine Ausscheidung von kohlensaurem Baryt, während an den Rändern zugleich gelbes Anthraflavon auskrystallisirt. Die Reindarstellung ist deswegen mit grofsen Schwierigkeiten verbunden.

Kalksalz, aus dem Ammonsalz mittelst Chlorcalcium erzeugt, wird als gelbbrauner flockiger Niederschlag erhalten.

Kalisalz. — Freies Kalihydrat löst Anthraflavon leicht zu einer dunkel rothbraunen Masse. Weil das gebildete Salz aber in Alkohol löslich ist und überdem von freier Kohlensäure leicht zersetzt wird, so gelingt es auf diese Weise nicht, dasselbe rein darzustellen.

Besser eignet sich hierzu folgender Weg : Man löst Anthraflavon in überschüssigem kohlensaurem Kali, von dem es leicht mit derselben Farbennuance aufgenommen wird, wie von Aetzkali, bringt im Vacuum zum Trocknen und löst in absolutem Alkohol, filtrirt rasch bei Luftabschlufs und bringt über Schwefelsäure zur Krystallisation. Wenn nöthig wird die erhaltene Salzmasse nochmals einer gleichen Behandlung mit Alkohol unterworfen. Man erhält braunrothe krystallinische Massen, die unter dem Mikroscop warzenförmig vereinigte kleine Nädelchen darstellen. Das Salz krystallisirt mit Krystallwasser, das jedoch, weil die Verbindung sehr hygroscopisch ist, nicht leicht bestimmt werden kann. Die Analyse der bei 200° getrockneten Substanz ergab :

	$C_{14}H_6K_2O_4$	Gefunden
K	24,68	25,18

Auch hier müssen wir anführen, dafs das Salz, obwohl aus Anthraflavon und kohlensaurem Kali erzeugt, doch ziemlich leicht von freier Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Kali und Ausscheidung von Anthraflavon zersetzt wird.

Das *Natronsalz,* wie das Kalisalz dargestellt, bildet braunrothe, mikroscopisch kleine Nädelchen.

Bleisalz. — Alkoholische Lösung von Anthraflavon und Bleizucker gemischt erzeugen eine kaum nennenswerthe Ausscheidung röthlicher Flocken. Ammoniakalische Bleizuckerlösung bringt dagegen in Lösungen des Anthraflavons einen äufserst voluminösen graurothen Niederschlag hervor, der ein sehr basisches Salz ist.

Silbersalz, aus dem Ammonsalze durch salpetersaures Silber gefällt, ist ein flockiger braunrother Niederschlag.

Biacetylanthraflavon. — Acetylchlorid mit Anthraflavon im Wasserbade erwärmt zeigt keine Einwirkung. Erhitzt man aber beide Körper im zugeschmolzenen Rohre bis 120°, oder läfst man Acetylchlorid auf die Kaliverbindung des Anthraflavons einwirken, so erhält man die vorgenannte Verbindung in mifsfarbenen kleinen Krystallen, die sich aus Aether in lichtgelben krystallinischen Krusten ausscheiden.

Um etwa unverbundenes Anthraflavon zu entfernen wird der Körper mit wenig warmem Alkohol gewaschen, nach welcher Operation er in fast farblosen Blättchen zurückbleibt. Bei 120° getrocknet gab er bei der Analyse :

	$C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$	Gefunden
C	66,67	66,87
H	3,70	3,98

Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint nicht räthlich, weil sich der Körper unter theilweiser Essigsäurebildung und möglicherweise unter Bildung eines Monoacetylderivats zersetzt.

Beim Schmelzen von Anthraflavon mit Aetzkali konnte man, analog der Rückbildung von Benzoësäure aus Anthrachinon bei der gleichen Behandlung, die Entstehung von Oxybenzoësäure erwarten. Der Versuch zeigte, dafs diefs nur in sehr untergeordnetem Mafse der Fall war.

Trägt man Anthraflavon in wässeriges schmelzendes Aetzkali ein, so färbt sich die Masse sofort intensiv blauviolett.

Später verändert sich die Farbe in Röthlichbraun und wenn man das Erhitzen so lange fortsetzt, bis eine Probe mit Säure abgesättigt nur mehr schwache Trübung von ausgeschiedenen Flocken zeigt, so erhält man nach dem Behandeln der mit Schwefelsäure abgesättigten Schmelze mit Aether, Verdampfen des Aethers und Lösen des Rückstandes in Wasser eine Flüssigkeit, die theilweise durch essigsaures Blei gefällt wird. Niederschlag und Filtrat werden entbleit. Aus dem ersten erhält man gelbliche, in bräunliche schmierige Massen eingebettete Krystalle, die eine rothe Färbung mit Eisenchlorid geben, zu wenig, um sie genau untersuchen zu können. Aus dem vom Blei nicht gefällten Theile erhält man Krystalle, die sich vornehmlich als Paraoxybenzoësäure mit geringen Mengen von Oxybenzoësäure erweisen. Reactionen, Schmelzpunkt, Krystallwassergehalt zeigen diefs ganz deutlich. Die Bildung von Paraoxybenzoësäure kann nicht allzu sehr überraschen, wenn man bedenkt, dafs nach der Art der Constitution des Anthraflavons eben so gut statt der ursprünglichen C-haltigen Seitenkette der Oxybenzoësäure, das daneben eingefügte C-Atom in dem einen Benzolringe erhalten bleibt, das zum Hydroxyle leicht die Stellung 1 : 4 haben kann.

In Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht löst sich Anthraflavon sehr schwierig, erst bei längerem Kochen mit einem grofsen Ueberschusse an Säure gelingt es, eine vollständige Lösung herzustellen. Nach dem Auskühlen krystallisiren gelbe Nadeln eines Nitroproductes, die sich beim Stehen an der Luft mit einer rothen Schicht überziehen, ganz ähnlich wie diefs Strecker vom Nitroalizarin beschreibt. Diese Veränderung beginnt sehr bald, schreitet aber langsamer fort als beim Nitroalizarin. Vorläufige Analysen zeigten, dafs der Körper, von dem uns überdiefs nicht sehr grofse Quantitäten zu Gebote standen, nicht rein war, doch scheint er ein mehrfach nitrirtes Product zu sein. Die saure Mutterlauge, aus

der sich die erwähnten Nadeln ausgeschieden hatten, liefert nach dem Verdünnen mit Wasser und Eindampfen noch eine gemischte Krystallisation, in der vielleicht neben einem anderen Nitroproducte auch ein Oxydationsproduct enthalten ist. Die geringe zur Verfügung stehende Menge der Substanz erlaubte uns auch hier nicht, eine weitere Trennung vorzunehmen. Jedenfalls wollen wir später noch auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Anthraflavon mit Natriumamalgam durch längere Zeit gekocht verändert sich nicht. Die braunrothe Lösung mit Salzsäure übersättigt läfst wieder unverändertes Anthraflavon, allerdings in einer etwas dunkleren Farbennuance herausfallen.

Die angegebenen Eigenschaften unseres Körpers zeigen, dafs er am nächsten der Chrysophansäure, dem Oxyanthrachinon (Anthraflavinsäure) und vor allem dem Isoalizarin von Rochleder verwandt ist.

Von der Chrysophansäure unterscheidet er sich scharf durch den Schmelzpunkt und durch seine Löslichkeit in kohlensauren Alkalien, vom Oxyanthrachinon durch seine verschiedene Zusammensetzung. Mit dem Isoalizarin schien er, so weit die bekannten Eigenschaften einen Vergleich erlaubten, identisch zu sein. Prof. Rochleder hatte die Güte, uns behufs vergleichender Versuche eine Probe dieses seltenen Körpers zu übermitteln. So wurden wir in den Stand gesetzt, die Verschiedenheit beider Körper mit Sicherheit zu constatiren.

Gemeinsam haben sie die gleiche Farbe und äufsere Erscheinung, wenn sie aus Alkohol oder Aether krystallisirt sind, gemeinsam auch die prachtvolle Purpurfarbe beim Erhitzen mit Aetzkali und die intensiv braunrothe Farbe ihrer Lösungen in wässerigen Alkalien oder alkalischen Erden. Dagegen zeigen sie folgende Verschiedenheiten :

Isoalizarin krystallisirt aus Essigsäure mit einer entschieden dunkleren Färbung, während Anthraflavon aus dem gleichen Lösungsmittel hellgelb erhalten wird, wie aus Alkohol. Unter dem Mikroscop zeigt das Isoalizarin stets undeutlichere Formen als Anthraflavon. Isoalizarin schmilzt bei 230 bis 240° und giebt dabei ein orangefarbenes Sublimat, das dem sublimirten Alizarin sehr ähnlich sieht. Anthraflavon schmilzt, wie früher angegeben, nur wenn es schon sublimirt war bei circa 302° und giebt ein gelbes Sublimat, fast von gleicher Farbe, wie das nicht sublimirte.

Zum Schlusse bemerken wir noch, dafs unser Körper auch beim Erhitzen von Oxybenzoësäure mit Chlorzink erhalten wird und dafs bei geeigneten Modificationen dieses Verfahren vielleicht die beste Ausbeute daran liefern wird.

Wir beabsichtigen diese Condensationsversuche noch mit anderen aromatischen Säuren und Gemischen solcher Säuren zu wiederholen und werden gelegentlich darüber berichten.

Innsbruck, im Juni 1873.

---

19. Ueber Phenoltrisulfosäure;

von *C. Senhofer.*

Obwohl ich schon früher die Darstellung einer Phenoltrisulfosäure durch Einwirkung eines Gemisches von wasserfreier Phosphorsäure und Vitriolöl auf Phenol bei erhöhtem Druck ohne Erfolg versucht hatte, so kam ich doch, in der Hoffnung durch Abänderung der Mischungsverhältnisse ein besseres Resultat zu erzielen, wieder auf denselben Gegenstand zurück. Es erwies sich dabei die obgenannte Methode als eben so vollkommen geeignet zur dreimaligen Einführung der Sulfogruppe in das Phenol, wie sie sich bei Darstellung der Disulfobenzoësäure bewährt hatte.

Das Verfahren zur Darstellung der Phenoltrisulfosäure ist kurz Folgendes.

In starken Glasröhren werden 15 Grm. wasserfreie Phosphorsäure mit dem doppelten Gewicht Vitriolöl durch einen Glasstab zu einem dünnen Brei vermischt und hierauf 6 Grm. Phenol mit der Vorsicht zugefügt, dafs die Flüssigkeiten sich möglichst wenig mischen. Nach dem Zuschmelzen der Glasröhren mischt man durch langsames Schwenken den Inhalt derselben. Es tritt dabei eine bedeutende Temperaturerhöhung ein, die begleitet ist von einem Aufschäumen und Dunklerwerden der dicklichen Flüssigkeit. Setzt man die Röhren so einer Temperatur von 180° durch mehrere Stunden aus, so enthalten sie nach dem Auskühlen eine rothbraune zähflüssige Masse, die häufig von einer geringen Quantität flüssiger schwefliger Säure überschichtet ist. Beim Oeffnen zeigt sich ein bedeutender Druck; es entweicht die schweflige Säure. Der Rückstand wird in viel Wasser aufgenommen, so lange gekocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, darauf zur Entfernung der Phosphorsäure und des gröfsten

Theiles der Schwefelsäure mit einem Ueberschusse von Kalkmilch versetzt und vom gebildeten Niederschlage durch Spitzbeutel und Filter getrennt.

Durch ein- bis zweimaliges Auskochen des Rückstandes kann ein bedeutender Verlust an Substanz vermieden werden.

Das Filtrat, das jetzt der Hauptmasse nach das Kalksalz der gesuchten Säure nebst überschüssigem Aetzkalk enthält, wurde zur Entfernung des Aetzkalks und zur Ueberführung des Kalksalzes in das Kalisalz bei 100° Anfangs mit etwas doppeltkohlensaurem und später so lange mit einfach-kohlensaurem Kali behandelt, bis eine abfiltrirte Probe auf weiteren Zusatz von kohlensaurem Kali keinen Niederschlag von kohlensaurem Kalk mehr erzeugte und darauf der gebildete Niederschlag entfernt. Da die Flüssigkeit stark alkalisch reagirte, wurde sie zur Entfernung des Kaliüberschusses mit Essigsäure zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand zur Beseitigung des essigsauren Kali's mit Alkohol zu wiederholten Malen extrahirt, das Ungelöste in Wasser aufgenommen und durch oftmaliges Umkrystallisiren und Abpressen gereinigt.

Da die spätere Untersuchung ergab, dafs die alkalische Reaction der von Kalk abfiltrirten Flüssigkeit vorzüglich durch das Vorhandensein eines basischen gut krystallisirenden Kalisalzes der Phenoltrisulfosäure bedingt war, so wurde bei den folgenden Darstellungen zuerst stets auf die Abscheidung dieses Salzes durch Krystallisation hingearbeitet, und erst die späteren Mutterlaugen, die nach weiterem Eindampfen nur mehr breiige Massen abschieden, jener Behandlung mit Essigsäure und Alkohol unterworfen, wodurch das basische Salz in ein neutrales übergeführt und die weitere Reinigung durch Krystallisation erleichtert wird.

Beide Salze eignen sich sehr gut zur Darstellung der freien Säure, unter Benutzung des Bleisalzes als Uebergangsglied.

Die Lösung des neutralen Kalisalzes setzt auf Zusatz eines bedeutenden Ueberschusses von Bleiessig allmälig eine compacte harte Krystallmasse, das basische Bleisalz der gesuchten Säure, an den Wänden des Gefäfses ab, die durch heifses Wasser ausgewaschen werden kann, ohne dafs dabei ein erheblicher Verlust an Substanz zu fürchten ist. Bei Behandlung des basischen Kalisalzes mit Bleiessig fällt, wie die Analyse ergab, das gleiche Bleisalz in Form eines schweren, sich bald zu Boden senkenden krystallinischen Niederschlages.

Das Bleisalz wird fein zerrieben, in Wasser suspendirt, bei 100° mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wobei besonders Anfangs, bis die Flüssigkeit sauer geworden, durch Umrühren die Reaction wesentlich beschleunigt wird. Die Flüssigkeit, vom Schwefelblei durch das Filter getrennt, scheidet, nachdem sie durch Eindampfen im Wasserbade Syrupconsistenz angenommen hat, die freie Phenoltrisulfosäure in Form feiner Nadeln ab.

Im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt sie in radial angeordneten Nadeln oder in kurzen dicken Prismen. Beim längeren Stehen im Vacuum verliert die Substanz einen Theil des Krystallwassers und wird dabei oberflächlich opak, aber selbst nach Monaten war diese Entwässerung nicht durch die ganze Masse hindurch eine gleichmäfsige.

Die Säure ist äufserst hygroscopisch und zerfliefst an der Luft sehr schnell zu einem dicklichen Syrup.

Der Wassergehalt der Säure läfst sich nicht bestimmen. Bei 100° getrocknet hält sie noch $3^1/_2$ Mol. Wasser zurück und entspricht also der Formel :

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\SHO_3\\SHO_3\\SHO_3\end{cases} + 3^1/_2 H_2O.$$

Die Analyse ergab :

$C_6H_6S_3O_{10} + 3^1/_2 H_2O$		Gefunden	
C	18,11	18,01	18,23
H	3,27	3,47	3,61
S	24,18	24,16	23,92.

Bei 105° getrocknet beginnt sich die Säure schon unter Bildung von Schwefelsäure zu zersetzen.

Durch Kochen mit Salpetersäure bleibt sie unverändert, eine Abspaltung von Schwefelsäure konnte nicht beobachtet werden. Bromwasser zur Lösung der Säure gefügt entfärbt sich sofort, die Flüssigkeit enthält hernach reichlich Schwefelsäure. Die Lösung der freien Säure so wie der in Wasser löslichen Salze mit Eisenchlorid versetzt zeigen eine intensive blutrothe Farbenreaction.

Zur Controle obiger Formel wurden mehrere Salze dargestellt und analysirt.

Das *Barytsalz* wurde erhalten durch Kochen einer verdünnten wässerigen Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryt und Einengen des Filtrats auf dem Wasserbade. Es scheiden sich kleine weifse Krystallschuppen aus, die nur schwierig sich wieder in Wasser lösen und erst bei sehr hoher Temperatur zu verkohlen beginnen.

Das lufttrockene Salz entspricht der Formel :

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\SO_3ba\\SO_3ba\\SO_3ba\end{cases} + 2H_2O\ ^*).$$

Bei 280° getrocknet ergab es :

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	6,29	6,26.

Das trockene Salz gab analysirt folgende Zahlen :

	$C_6H_3S_3O_{10}ba_3$	Gefunden
C	13,48	13,42
H	0,56	0,90
S	17,89	17,74
Ba	38,30	38,42.

*) ba = 68,5.

Neutrales Kalisalz. — Versetzt man eine concentrirte Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Kali bis die Reaction nur mehr schwach sauer ist, fällt mit Alkohol und löst den gebildeten Niederschlag in wenig heifsem Wasser auf, so scheidet sich das Salz in wahrscheinlich rhombischen Tafeln aus.

Es krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser, die es bei 200° getrocknet verliert :

	$C_6H_3O_{10}S_3K_3 + 4H_2O$	Gefunden
$4H_2O$	13,85	13,67.

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Procentgehalte :

	Berechnet	Gefunden
C	16,07	16,09
H	0,67	0,96
S	21,43	21,51
K	26,12	25,98.

Das *basische Kalisalz* nach der früher angegebenen Methode dargestellt bleibt auch bei wiederholtem Umkrystallisiren schwach röthlich gefärbt. Es wird vollkommen farblos erhalten, wenn man die Lösung desselben mit einigen Tropfen essigsauren Bleies versetzt, darauf mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Das Salz schiefst beim längeren Stehen in zolllangen concentrisch gruppirten flachen Nadeln an und hat lufttrocken die Formel :

$$C_6H_2\begin{cases}OK\\SO_3K\\SO_3K\\SO_3K\end{cases} + 2H_2O,$$

bei 220° getrocknet ergab es :

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	6,90	6,77.

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse :

	$C_6H_2S_3O_{10}K_4$	Gefunden
C	14,81	14,83
H	0,41	0,68
S	19,75	19,52
K	32,10	31,82.

Silbersalz. — Kocht man die wässerige Lösung der freien Säure mit Silberoxyd, filtrirt und dampft bei Lichtabschlufs etwas ein, so scheidet sich allmälig eine krystallinische Masse aus, die unter dem Mikroscope aus kleinen Nadeln zusammengesetzt erscheint.

Das Salz hat lufttrocken die Formel :

$$C_6H_3S_3O_{10}Ag_3 + 1^1/_2 H_2O$$

und verliert sein Krystallwasser bei 180° :

	Berechnet	Gefunden
$1^1/_2 H_2O$	3,96	3,80.

Die getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Procente :

	$C_6H_3S_3O_{10}Ag_3$	Gefunden
C	10,99	10,81
H	0,46	0,85
S	14,66	14,48
Ag	49,47	49,54

Am Lichte schwärzt sich die Verbindung nur langsam.

Bleisalz, erhalten durch Fällen des neutralen oder basischen Kalisalzes durch basisch-essigsaures Bleioxyd, stellt nach dem Abfiltriren und Waschen ein weifses schweres Krystallpulver dar, das in Wasser fast unlöslich ist.

Es hat lufttrocken die Formel :

$$C_6H_2\begin{cases}O \\ SO_3 \\ SO_3 \\ SO_3\end{cases}\begin{matrix}Pb \\ \\ Pb\end{matrix}, 2\,PbH_2O_2 + 4^1/_2 H_2O$$

und verliert bei 180° getrocknet sein Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden	
$4^1/_2 H_2O$	6,19	6,19	6,03.

Die getrocknete Substanz enthielt :

	Berechnet	Gefunden	
C	5,87	6,18	—
H	0,49	0,78	—
S	7,83	8,17	—
Pb	67,54	67,31	67,71.

Natronsalz. — Wie das Kalisalz dargestellt, farblose Nadeln, die sehr leicht löslich sind und lufttrocken der Formel $C_6H_3S_3O_{10}Na_3 + 3H_2O$ entsprechen. Sie verlieren ihr Krystallwasser bei 200°.

	Berechnet	Gefunden
$3H_2O$	11,89	11,94

Das wasserfreie Salz enthielt :

	Berechnet	Gefunden
Na	17,22	17,03

Cadmiumsalz. — Die freie Säure mit kohlensaurem Cadmium bei Siedhitze abgesättigt scheidet nach dem Concentriren beim langen Stehen an der Luft flache Täfelchen aus, die schwach gelb gefärbt erschienen und beim Umkrystallisiren fast vollkommen farblos werden.

Das lufttrockene Salz enthält 7 Mol. Krystallwasser, das bei 180° entweicht.

	$C_6H_2S_3O_{10}Cd_2 + 7H_2O$	Gefunden
$7H_2O$	18,53	18,56

Das trockene Salz gab analysirt :

	$C_6H_2S_3O_{10}Cd_2$	Gefunden
Cd	40,43	40,54

Es erscheint bemerkenswerth, dafs bei der angeführten Darstellungsmethode ein basisches Salz des Cadmiums entsteht, ähnlich wie kohlensaures Kali auch ein basisches erzeugt, während kohlensaurer Baryt nur Veranlassung zur Bildung eines Neutralsalzes giebt.

Das Kupfersalz, aus Kupferoxydhydrat erhalten wie das Silbersalz, scheidet sich erst bei längerem Stehen an der Luft aus sehr concentrirten Lösungen aus und bildet ziemlich lange feine schön grüne Nadeln.

Ammonsalz, durch Uebersättigen der freien Säure mit Aetzammoniak, Abdampfen zur Trockne und Umkrystallisiren erhalten, stellt Krystallschuppen dar, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Orthoxylol aus dem durch Toluol und Brom gebildeten flüssigen Bromtoluol;

von *Paul Jannasch* und *H. Hübner* *).

(Eingelaufen den 29. August 1873.)

Aus Brom und Toluol entsteht bekanntlich ein Gemisch von zwei Monobromtoluolen, die sich sehr scharf von einander unterscheiden lassen. Das Monobromtoluol, welches krystallisirt, gehört der Parareihe an, da es oxydirt die Parabrombenzoësäure (Schmelzpunkt 251°) liefert. Es liegen viele Gründe dafür vor, in dieser Verbindung die Methylgruppe und das Bromatom möglichst entfernt stehend zu denken.

Das zweite Monobromtoluol giebt bei der Oxydation keine Säure, während das dritte Monobromtoluol, welches nicht aus Brom und Toluol erhalten wird, bei der Oxydation die Metabrombenzoësäure (Schmelzpunkt 154°) liefert.

Man ist daher genöthigt, das flüssige zweite, aus Toluol und Brom entstehende Monobromtoluol der Orthoreihe zuzuzählen. Mit dieser Annahme stimmen die Eigenschaften dieses Bromtoluols gut überein. Man ist ziemlich allgemein dahin überein gekommen, in diesen Verbindungen die zwei für Wasserstoff in das Benzol eintretenden Bestandtheile möglichst benachbart gelagert anzunehmen.

Aus dem Paramonobrombenzol ist bereits das Parabimethylbenzol (Paraxylol) **) und die Paratoluylsäure (das Paramethylcarboxylbenzol) dargestellt worden. Es kam nun darauf an, auch das Orthobimethylbenzol darzustellen und zwar aus dem durch Brom und Toluol erzeugten Orthobromtoluol und aus diesem Orthoxylol dann die Orthotoluylsäure (das Orthomethylcarboxylbenzol) zu gewinnen.

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 706.

**) Daselbst 1871, 117.

In der nachfolgenden Untersuchung wollen wir zeigen, wie aus dem durch Brom und Toluol dargestellten Gemisch von Monobromtoluolen das Orthoxylol, freilich nicht rein, und aus diesem reine Orthotoluylsäure dargestellt werden kann.

Als Ausgangspunkt zu dieser Untersuchung dienten etwas mehr als 800 Grm. flüssiges Bromtoluol, das selbst nach stundenlangem Verweilen in sehr sorgfältig bereiteten Kältemischungen sowohl für sich als auch in alkoholischer Lösung nicht mehr die geringste Spur von krystallisirtem Bromtoluol ausschied. Der Alkohol wurde von diesem Gemisch darauf abdestillirt, das zurückbleibende Bromid anhaltend mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert, filtrirt und darauf mehrere Tage lang über Schwefelsäure gestellt.

In dem abdestillirten Weingeist erzeugte Wasser einen reichlichen Niederschlag von Bromtoluol; es werden demnach beträchtliche Mengen desselben mit dem Alkoholdampf übergerissen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs an der Verdampfung das krystallisirte Bromtoluol (welches immer noch reichlich diesem flüssigen Bromtoluol beigemischt ist) wegen seiner ungemein grofsen Neigung sich, ähnlich wie Campher, zu verflüchtigen, besonders grofsen Antheil nimmt und so eine gröfsere Reinheit der rückbleibenden flüssigen Verbindung erzielt wird. Endlich wurde das flüssige Bromtoluol auch noch einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit vielen blanken Natriumscheiben gebracht. Die Natriumstücke wurden nicht angegriffen.

Das so behandelte Bromtoluol zeigte bei der Destillation sehr bald den Siedepunkt 179° (nur der untere Theil des Thermometers war im Dampf). Weitaus der gröfste Theil der Flüssigkeit ging von 179 bis 180° über; als das Thermometer diesen letzten Grad zeigte, war nur noch eine kleine Menge Flüssigkeit im Kolben.

Die innerhalb des einen Grades übergegangene Menge von 475 Grm. Bromtoluol wurde zur Darstellung des Dimethylbenzols mit Jodmethyl und Natrium benutzt. 300 Grm. dieses Bromtoluols wurden in Mengen von 50 Grm., mit ungefähr dem gleichen Volum von ganz reinem Benzol verdünnt, zum dreifachen Gewicht der zur Umsetzung nothwendigen Menge Natrium und dem anderthalbfachen Gewicht der nothwendigen Menge Jodmethyl gebracht.

$$C_6H_4Br \,.\, CH_3 + CH_3J + 2\,Na = C_6H_4(CH_3)_2 + NaBr + NaJ.$$

Die Umsetzung verlief bei Kühlung mit Wasser ruhig und stetig, leitete sich immer erst nach Verlauf von ungefähr 12 Stunden ein und nahm durchschnittlich 2 Tage in Anspruch. Benzol ist nie überdestillirt.

Nach vollständiger Umsetzung wurde das Benzol im Wasserbad abdestillirt und sodann mit einer grofsen Flamme alle Flüssigkeit aus dem Kolben ausgetrieben. Das Gemenge der so bereiteten Kohlenwasserstoffe wurde nun sehr genau destillirt.

Toluol hatte sich gar nicht oder nur in sehr geringer Menge gebildet, wie diefs zu erwarten war.

Die Hauptmenge, 52 Grm. der so erzeugten Kohlenwasserstoffe, siedete schliefslich, ohne zugesetztes Natrium anzugreifen, stetig bei 141 bis 143° während der Quecksilberfaden ganz von Dampf umgeben war. Der so gereinigte Kohlenwasserstoff roch schwach und angenehm aromatisch und erstarrte *nicht* auch nach stundenlangem Verweilen in einer Kältemischung von — 22°. Ein zwei Grad unter dem Siedepunkt der Hauptmenge übergehender Antheil von 5 Grm. Kohlenwasserstoff konnte ebenfalls nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Es wird sich zeigen, dafs dieser bei 141 bis 143° siedende Kohlenwasserstoff kein reines Orthoxylol ist; es ist ihm noch etwas Paraxylol beigemengt; demnach war es zwecklos, sorgfältige Analysen von diesem Kohlenwasserstoff auszuführen.

Oxydation des bei 141 bis 143⁰ siedenden Xylols.

15 Grm. des Kohlenwasserstoffs wurden in drei geräumigen Kolben mit einer mit dem zweifachen Raummafs Wasser verdünnten käuflichen Salpetersäure von der gewöhnlichen Stärke drei Tage lang im Kochen erhalten.

Die in dieser Zeit gebildeten einbasischen festen krystallisirten Säuren wurden darauf mit Wasserdämpfen übergerissen, an Natrium gebunden und aus stark eingeengter Lösung des Natriumsalzes mit Chlorwasserstoffsäure gefällt.

Zur Entfernung kleiner Mengen mitgerissener Nitrosäuren wurden dann die Säuren mit etwas Zinn und Salzsäure gekocht. Man konnte schon bei dieser Gelegenheit bemerken, dafs man es mit einem Gemisch von Säuren zu thun hatte, da die Krystalle *sehr leicht* unter der Flüssigkeit schmolzen.

Die geschmolzene Säure wurde darauf wieder in Sodalösung aufgenommen, mit Salzsäure gefällt, gewaschen und endlich mit reinem Doppelspath in das Kalksalz übergeführt.

Durch die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze der hier gemischten Orthotoluylsäure und Paratoluylsäure konnten diese Säuren getrennt werden.

Nach wiederholter Krystallisation des sich zuerst abscheidenden Kalksalzes erhielt man reines paratoluylsaures Calcium, während alles orthotoluylsaure Calcium in den Mutterlaugen blieb. Dieses Salz enthielt drei Atome Krystallwasser.

0,3470 Grm. des paratoluylsauren Calciums gaben 0,0508 Wasser oder 14,63 pC. H_2O.

Für die Formel $(C_6H_4 . CH_3 . COO)_2Ca + 3 H_2O$ berechnen sich 14,83 pC. H_2O.

Da in dem Gemisch der hier behandelten Kalksalze das orthotoluylsaure Calcium sehr stark vorherrschte, so konnten leicht, nach Entfernung des paratoluylsauren Calciums, nach einander 5 bis 6 nahezu reine Krystallisationen von orthotoluylsaurem Calcium erhalten werden. Erst die letzten Mutterlaugen waren wieder Gemische.

Das *orthotoluylsaure Calcium* bildet sich kreuzende Nadelbüschel von ziemlicher Härte, zuweilen tritt es auch in vereinzelten sternförmig vereinten Prismen auf.

0,4010 Grm. des Salzes gaben bei 180° 0,00420 H_2O.

0,4010 Grm. des Salzes gaben 0,0665 CaO und 0,0475 Ca, d. h.

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_4 . CH_3 . COO)_2Ca$	310	—	—
$+ 2 H_2O$	36	10,40	10,47
	346.		

	Berechnet		Gefunden
$(C_6H_4 . CH_3 . COO)_2$	270	—	—
Ca	40	12,90	13,23
	310.		

An reinen Säuren erhielten wir fast 1 Grm. Paratoluylsäure (Schmelzpunkt 176°) und etwas mehr als 2 Grm. Orthotoluylsäure (Schmelzpunkt 100°). Berücksichtigt man aber, wie viel leichter die nahezu ganze Menge einer schwerlöslichen Verbindung als die einer leichtlöslichen rein abgeschieden werden kann, ferner dafs bei den eben angeführten Angaben der Mengenverhältnisse der Säuren die durch das Waschen der Säuren gelöste Menge nur bei der Orthosäure beträchtlich ist und diese wie die in den letzten Mutterlaugen enthaltene, ebenfalls fast ausschliefslich aus Orthosäure bestehende Säuremenge nicht mitgerechnet wurde; so mufs man annehmen, dafs in dem verarbeiteten Xylolgemisch mindestens 75 pC. Orthoxylol vorhanden waren.

Die aus den angeführten Calciumsalzen abgeschiedene Orthosäure wurde, um sie so vollständig zu reinigen, dafs ihr Schmelzpunkt mit Sicherheit bestimmt werden konnte, noch einmal mit Doppelspathpulver gekocht, das erhaltene Kalksalz umkrystallisirt und die Säure aus aufeinander folgenden Krystallisationen abgeschieden.

Der Schmelzpunkt lag meist genau bei *104 bis 105°*. Nur aus einigen späten Krystallisationen abgeschiedene Säure

schmolz bei 102 bis 103°, aber auch diese Säure zeigte nach der Verflüchtigung durch Papier den Schmelzpunkt 104°. Auch als die Orthotoluylsäure aus wässeriger Lösung sich abgeschieden hatte, zeigte sie den Schmelzpunkt 104° und die Mutterlauge dieser Krystalle gänzlich eingedampft hinterliefs Krystalle, die ebenfalls bei 104 bis 105° schmolzen. Endlich, als das Kalksalz aus verdünntem Alkohol nach dem Verfahren von Fittig und Ramsay umkrystallisirt wurde, erhielt man zarte, seideglänzende Nadeln, deren Säure ebenfalls bei 104° schmolz.

0,2754 Grm. der Orthotoluylsäure gaben 0,7107 CO_2 = 0,1938 C und 0,1532 H_2O = 0,0170 H.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	70,58	70,37
H_{10}	10	5,88	6,17
O_2	32	23,54	—
	188	100,00.	

Mit rauchender Salpetersäure in der Kälte wie beim Kochen giebt diefs nicht ganz reine Dimethylbenzol nur flüssige Verbindungen. Nach wochenlangem Stehen derselben hatten sich aber vereinzelte Krystalle in den Oeltropfen abgeschieden. Ueber diese Verbindungen soll an einer anderen Stelle berichtet werden.

Neben dem Xylol bildet sich unter den hier aufgeführten Umständen stets auch eine sehr hochsiedende Flüssigkeit, sie scheint ein Ditolyl oder ein Gemisch von Ortho- und Paraditolyl zu sein.

Schliefslich sei hier bemerkt, dafs es schwer ist, aus dem Bromtoluol das Toluol zurückzubilden. Natriumamalgam und Wasser sind ohne Einflufs auf krystallisirtes Bromtoluol. Jodwasserstoff wirkt bei 350° auf dasselbe ein. Jodwasserstoff ersetzt aber nicht nur das Brom im krystallisirten Bromtoluol durch Wasserstoff, sondern das gebildete Toluol scheint unter diesen Umständen noch Wasserstoff aufzunehmen, wenigstens tritt eine niedriger als Toluol siedende Flüssigkeit auf, gleich-

zeitig wird eine grofse Menge von Kohle abgeschieden und sehr viel Bromtoluol bleibt unverändert.

Es gelang daher nicht, auf diesem Wege aus einer grofsen Menge krystallisirten Bromtoluols (über 100 Grm.) vollständig reines Bromtoluol darzustellen, um seine sogenannten physikalischen Eigenschaften genau festzustellen.

Göttingen, den 15. August 1873.

Ueber die Einwirkung des Ozons auf Kohlenwasserstoffe;

von *A. Houzeau* und *A. Renard* *).

Die Verfasser haben die Einwirkung des stark ozonisirten Sauerstoffgases, wie es mittelst des von Houzeau angegebenen Apparates erhalten wird, auf organische Verbindungen, zunächst auf Kohlenwasserstoffe, untersucht.

Reines *Benzol*, Siedepunkt 81°, giebt mit Ozon saure Producte, darunter Ameisen- und Essigsäure; zugleich scheidet sich ein fester Körper ab, von gelatinösem Aussehen, dem die Verfasser an seine Entstehungsweise erinnernd vorläufig den Namen *Ozobenzin* beilegen.

Das im Vacuum getrocknete Ozobenzin ist ein fester weifser amorpher Körper; es ist äufserst explosiv und detonirt sowohl durch Schlag als durch Erhitzen mit grofser Heftigkeit. Die Explosion von nur einigen Decigrammen dieser Substanz bringt eine solche Lufterschütterung hervor, dafs die Fenster der Zimmer unfehlbar zertrümmert werden. Es ist daher gefährlich zu handhaben und man darf zu diesen Versuchen nicht mehr als 3 bis 5 Millogramme verwenden.

Das Ozobenzin ist sehr leicht veränderlich. Sowohl an der Luft, als in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder im Vacuum zersetzt es sich rasch, indem es sich zuerst in eine klebrige Masse, danach in eine gelbliche syrupöse Flüssigkeit verwandelt. Diese enthält viel Essigsäure.

---

*) Compt. rend. 76, 572.

In Wasser löst sich das Ozobenzin unter Zersetzung. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien, Natron oder Ammoniak, braun. Als Producte der Zersetzung mit Wasser wurden gefunden Essigsäure, Ameisensäure, ferner eine feste, sehr lösliche Säure, welche mit Kali oder Natron braun wird und schon in der Kälte salpetersaures Silber reducirt; aufserdem bildet sich eine Substanz von angenehmem Geruch, welche nicht sauer reagirt.

Ein Gemisch von ozonisirtem Sauerstoff und *ölbildendem Gas* detonirt heftig und zwar ohne Mitwirkung von Licht, Wärme oder Electricität, nur mufs der Sauerstoff stark genug ozonisirt sein. Das ozonisirte Sauerstoffgas der Verfasser enthielt im Minimum 60 Milligramm Ozon im Liter *).

Diese Reaction läfst sich ohne Gefahr als Vorlesungsversuch ausführen. Durch eine etwas weite Röhre (8 bis 10 MM. Durchmesser) leitet man einen Strom von ölbildendem Gas, wie man es durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol erhält; durch eine zweite engere Röhre, welche etwa 1 CM. weit in das mit ölbildendem Gas gefüllte Rohr hineinragt, läfst man nun das ozonisirte Sauerstoffgas eintreten; jede Blase bringt eine Detonation hervor. Gewöhnlich bemerkt man vor dieser lebhaften Verbrennung die Bildung weifser Nebel; diese rühren von einer langsamen Verbrennung des ölbildenden Gases her.

Als Producte der langsamen Verbrennung des ölbildenden Gases durch schwach ozonisirten Sauerstoff fanden die Verfasser Ameisensäure, wie schon Schönbein gefunden hatte, und Kohlensäure; dabei bilden sich dicke weifse Nebel, welche durch verdünnte Schwefelsäure vollständig absorbirt werden.

Sumpfgas scheint bei gewöhnlicher Temperatur von ozonisirtem Sauerstoff nicht angegriffen zu werden.

Verfasser wollen diese Versuche fortsetzen.

---

*) Bei gewöhnlicher Temperatur und nur die Menge Ozon gerechnet, welche durch Jodkalium oder arsenige Säure gebunden wird.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.;

von *Ad. Claus.*

(Eingelaufen den 19. September 1873.)

V. Zur Kenntnifs des Dichlorglycids.

Das Dichlorglycid, ($C_3H_4Cl_2$), von Reboul *) entdeckt und unter dem Namen von zweifach-salzsaurem Glycidäther beschrieben, ist meines Wissens später nur von Pfeffer und Fittig **) auf sein Verhalten bei Halogenadditionen untersucht worden, ohne dafs seine ihm von Reboul beigelegten Eigenschaften weiter geprüft wurden. Als ich in Gemeinschaft mit Dr. Kölver für die in der folgenden Mittheilung zu beschreibenden Versuche eine gröfsere Menge Dichlorglycid darstellte, fanden wir besonders in Betreff des Siedepunktes für diesen Körper eine so beträchtliche Abweichung den Angaben Reboul's gegenüber, dafs mir eine Berichtigung unerläfslich erscheint.

Das zur Darstellung des Dichlorglycids dienende Trichlorhydrin war aus Dichlorhydrin (aus Glycerin und Chlorschwefel erhalten) durch Destillation mit Phosphorsuperchlorid bereitet und zeigte einen constanten Siedepunkt bei genau 158° C. Es wurde mit einem Ueberschufs von Kalihydrat in ein Destillirkölbchen gebracht und im Salzbad erhitzt. Schon nach kurzer Zeit erfolgt lebhafte Reaction, in Folge deren das Kalihydrat vollständig zerfällt und die ganze Flüssigkeit ohne weitere Steigerung der Temperatur in die Vorlage abdestillirt. Vom Wasser getrennt zeigt das ölige Destillat jedoch noch keinen

*) Diese Annalen Suppl. 1, 228.

**) Diese Annalen 135, 359.

constanten Siedepunkt, sondern siedet von 92° bis 110° C. Wir erhitzten es daher nochmals mit Kalihydrat im Salzbad und erhielten nun ein Destillat, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium zunächst zwischen 92° und 98° C. überdestillirte, aus dem aber durch weitere Fractionirung leicht der gröfste Theil *bei 94 bis 95° C. constant siedend* erhalten wurde. Erst diese Flüssigkeit ist *reines Dichlorglycid* von der Formel $C_3H_4Cl_2$, wie folgende Analysen beweisen :

I. 0,1625 Grm. ergaben 0,4212 AgCl, also 64,4 pC. Cl.

II. 0,2908 Grm. lieferten 0,3440 CO_2 und 0,1001 H_2O, also 32,29 pC. C und 3,8 pC. H.

	Berechnet für $C_3H_4Cl_2$	Gefunden
C	32,4	32,29
H	3,6	3,8
Cl	64,0	64,4.

Das specifische Gewicht dieses reinen Dichlorglycids fanden wir übereinstimmend mit Reboul's Angaben = 1,21 ; ebenso stimmt damit die Löslichkeit in Alkohol und Aether und die Unlöslichkeit in Wasser; dagegen läfst sich das reine Dichlorglycid längere Zeit aufbewahren, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, während das nicht weiter gereinigte, zwischen 94° und 98° C. siedende Destillat bald gelb wird und sich nach einiger Zeit unter Zersetzung bräunt.

VI. Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Dichlorglycid.

(Bildung von Oxycrotonsäure und Tricarballylsäure.)

Wenn man sich in dem Dichlorglycid die beiden Chloratome durch Cyangruppen ersetzt und die letzteren in Carboxylgruppen übergeführt denkt, so gelangt man zu einer Verbindung von der empirischen Formel $C_5H_6O_4$, d. h. einer, mit der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure gleich zusammen-

gesetzten Säure. Würde dieselbe mit einer der drei genannten Säuren sich identisch erweisen, so wäre der letzteren Constitution mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen, da bei der gegenwärtig wohl kaum mehr zu beanstandenden Structur des Dichlorglycids :

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ C^{H_2}_{Cl} \end{array}$$

für die daraus synthetisch erhaltene Säure die Constitutionsformel :

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C-C^{O}_{OH} \\ | \\ C\overset{H_2}{-}C^{O}_{OH} \end{array}$$

sich ergeben würde.

Bei der im Folgenden zu beschreibenden Untersuchung, die ich gemeinschaftlich mit Dr. Kölver in diesem Sinne ausgeführt habe, hat sich nun die erwähnte Intention, das Dichlorglycid in das entsprechende Dicyanid und dieses in eine zweibasische Säure überzuführen, leider *nicht* realisiren lassen : doch sind die von uns gefundenen Resultate nicht minder interessant, insofern entweder nur *ein* Chloratom des Dichlorglycids durch Cyan ersetzt und dann beim Behandeln dieses Chlorcyanglycids mit Kali *Oxycrotonsäure* gebildet wird, oder andererseits, wenn die Substitution durch Cyan für *beide* Chloratome erfolgt, *gleichzeitig Addition* von *Blausäure* stattfindet, so dafs nun ein *Tricyanid* entsteht, welches beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge die dreibasische *Tricarballylsäure* liefert.

Zur Ueberführung des Dichlorglycids in das entsprechende problematische Dicyanid wurden zunächst 2 Mol. reines Cyankalium, das in absolutem Alkohol gelöst war, mit 1 Mol. Dichlorglycid (Siedepunkt 94 bis 95° C.) gemischt. Beim Kochen

im Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr tritt schon nach kurzer Zeit Ausscheidung von Chlorkalium ein. Die Flüssigkeit färbt sich immer mehr tief dunkelbraun und entwickelt einen intensiven, eigenthümlichen, an flüchtige Cyanverbindungen erinnernden Geruch, neben welchem jedoch Ammoniak deutlich wahrzunehmen ist. Die vollständige Umsetzung dieser viel Alkohol enthaltenden Lösung ist erst im Verlauf von ungefähr 3 Tagen beendet. Der Alkohol wurde nun im Wasserbade abdestillirt und der ölige dunkelbraune Rückstand von den ausgeschiedenen Chlorkaliumkrystallen abgegossen. Bei einem Versuch, denselben durch Destillation zu reinigen, trat vollständige Zersetzung ein, so dafs Nichts weiter übrig blieb, als die rohe Masse direct mit alkoholischer Kalilauge zu kochen, bis die sofort reichlich eintretende Ammoniakentwickelung beendet war. Um einer etwaigen weitergehenden Einwirkung des in grofsem Ueberschufs vorhandenen Aetzkali's vorzubeugen, wurde zunächst mit Kohlensäure neutralisirt und dann der Alkohol abgezogen. Von der nun rückständigen halbfesten Krystallmasse wurde die eine Hälfte in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, die andere Hälfte dagegen wurde mit verdünnter Salpetersäure zerlegt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt.

Beide Methoden liefern nach dem Verdunsten der betreffenden Lösungsmittel eine ölartige braune Säuremasse, die nur schwer nach längerem Stehen und auch dann nur theilweise krystallisirt, und von der wir uns nach weiteren Untersuchungen überzeugten, dafs sie ein Gemenge von *zwei* Säuren repräsentirt. Beide Säuren sind in Aether und Alkohol leicht löslich und beide sind nicht flüchtig, dagegen bildet die eine ein in Wasser *unlösliches*, die andere ein in Wasser *lösliches* Bleisalz: demnach wurden die rohen Säuremassen mit Bleiweifs neutralisirt, und sowohl das durch Kochen mit

vielem Wasser gelöste Bleisalz, wie das unlösliche, jedes für sich, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Bei späteren Darstellungen änderten wir dieses Verfahren noch in der Weise ab, dafs die direct nach dem Abdestilliren des Alkohols erhaltenen Kalisalze in Wasser gelöst und mit essigsaurem Blei im geringen Ueberschufs gefällt wurden. Die Säure des *unlöslichen* Bleisalzes, um die es sich in diesen Versuchen namentlich handelte und die auch immer in vorwiegender Menge auftritt, wird dann durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffwasser leicht rein erhalten, während man aus der Lösung, die noch überschüssiges essigsaures Blei und essigsaures Kali enthält, durch Versetzen mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether und Eindampfen der ätherischen Lösung auch die zweite Säure nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade frei von Essigsäure gewinnt.

Die letztere Säure, deren Bleisalz also in Wasser löslich ist, ist *nicht krystallisirbar*, sondern bleibt auch bei noch so langem Stehen über Schwefelsäure ein *Syrup.* Da sie sich wegen dieser Form nicht leicht in vollkommen reinem Zustand erhalten läfst und bis jetzt auch immer nur in verhältnifsmäfsig sehr geringen Mengen gewonnen werden konnte, so haben wir vor der Hand von ihrer Elementaranalyse absehen müssen. Aufser dem Bleisalz, welches nach längerem Stehen zu breiten Nadeln anschiefst, liefs sich kein Salz deutlich krystallisirt erhalten; doch lassen die von uns ausgeführten Analysen des Barytsalzes, welches beim Eindampfen seiner Lösung als Syrup hinterbleibt, sowie des Silbersalzes, das als käsiger Niederschlag aus den neutralen Salzen durch Fällen mit Silbersalpeter resultirt, wohl keinen Zweifel, dafs dieser Säure die Formel $C_4H_6O_3$ zukommt, dafs sie also eine *Oxycrotonsäure* ist, wie folgende Zahlen zeigen :

I. 0,2276 Grm. Barytsalz bei 100° C. getrocknet lieferten 0,156 $BaSO_4$, also 40,29 pC. Baryum.

II. 0,212 Grm. desselben ergab 0,144 $BaSO_4$, also 40,0 pC. Baryum.

III. 0,3485 Grm. Silbersalz bei 100° C. getrocknet ergab 0,240 AgCl, also 51,6 pC. Silber.

IV. 0,123 Grm. desselben lieferte 0,08371 AgCl, also 51,2 pC. Silber.

	Berechnet für $Ba.2(C_4H_5O_3)$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ba	40,3	40,29	40,0

	Berechnet für $Ag.(C_4H_5O_3)$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag	51,6	51,6	51,2

Auch die theoretische Ableitung einer solchen Oxycrotonsäure bei unserer Reaction bietet keine Schwierigkeiten dar, denn sie beruht, wie schon erwähnt, auf einer nur *theilweisen* Umsetzung des Dichlorglycids mit Cyankalium, insofern nur *ein* Chloratom durch Cyan ersetzt wird, so dafs ein *Cyanchlorglycid* entsteht, welches beim Kochen mit Kali sein Chloratom gegen die Hydroxylgruppe austauscht, während die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt wird, entsprechend einer der beiden folgenden Gleichungen :

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + 2(KOH) + H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ COH \\ | \\ CH_2-COOK \end{matrix} + KCl + NH_3,$$

oder

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C-CN \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2(KOH) + H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C-COOK \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + KCl + NH_3;$$

Die zweite Säure, die sich von vorne herein als entschieden krystallinisch gezeigt hatte, konnte selbst nach mehrmaligem Zersetzen ihres Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff aus der wässerigen Lösung nicht ungefärbt erhalten werden. Erst durch Umkrystallisiren aus Aether gelang es uns, sie vollständig zu reinigen, dann aber krystallisirte sie leicht aus Wasser in schönen farblosen, zu gröfseren Gruppen vereinigten prismatischen Krystallen.

Die Analysen dieser reinen Säure führten zu folgenden Zahlen :

I. 0,2684 Grm. bei 100° C. getrocknete Säure lieferten 0,3804 CO_2 und 0,1030 H_2O, entsprechend 39,4 pC. C und 4,33 pC. H *).

II. 0,3896 Grm. von einer anderen Darstellung herrührender Substanz ergab 0,5760 CO_2 und 0,1598 H_2O, also 40,32 pC. C und 4,54 pC. H.

III. 0,2820 Grm. Säure endlich gab 0,4184 CO_2 und 0,1198 H_2O, entsprechend 40,47 pC. C und 4,71 pC. H.

Es berechnet sich hiernach die einfachste Formel $C_3H_4O_3$, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet für $C_3H_4O_3$	Gefunden		
		I. *)	II.	III.
C	40,90	39,4	40,32	40,47
H	4,56	4,33	4,54	4,71
O	54,54	—	—	—

Die Untersuchung der Salze, die weiter unten beschrieben werden, ergab jedoch bald, dafs der Säure die *doppelte Moleculargröfse* zukommt, dafs sie eine *dreibasische* Säure und *identisch* mit der von Simpson entdeckten, später von Dessaignes und von Wichelhaus untersuchten *Tricarballylsäure* ist.

*) Bei dieser Analyse wurde nach der Verbrennung in dem Platinschiffchen eine Spur Asche gefunden.

Der Schmelzpunkt der Säure zeigte sich in vollkommener Uebereinstimmung mit den Angaben über die Tircarballylsäure bei 158 bis 159° C. Beim raschen Erhitzen im Glasrohr destillirte Wasser und eine braune ölige Flüssigkeit von saurer Reaction, und aufserdem sublimirt an die Wandungen des Rohres eine feste Substanz, wie es scheint derselbe Körper, den Dessaignes als ein Sublimat von Säure angesprochen hat. Von den Salzen haben wir zunächst die folgenden untersucht.

Das *Silbersalz*, wie es durch Fällen des neutralen Kalisalzes mit Silbersalpeter erhalten wird, stellt einen weifsen, anfangs flockigen, später körnig werdenden, gegen die Einwirkung von Licht und Wärme verhältnifsmäfsig beständigen Niederschlag dar.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen :

I. 0,7403 Grm. bei 100° C. getrocknet lieferten 0,3902 CO_2 und 0,0836 H_2O, also 14,37 pC. C und 1,25 pC. H.

II. 0,6512 Grm. lieferten 0,3458 CO_2 und 0,0695 H_2O, also 14,48 pC. C und 1,18 pC. H.

III. 0,4177 Grm. lieferten 0,2244 CO_2 und 0,0510 H_2O, also 14,65 pC. C und 1,35 pC. H.

	Berechnet für $C_6H_5Ag_3O_6$	Gefunden I.	II.	III.
C	14,48	14,37	14,48	14,65
H	1,00	1,25	1,18	1,35
Ag	65,19	—	64,7	—

Das *Kalisalz* mit *zwei Atomen Metall* krystallisirt sehr langsam und zeichnet sich durch seine hygroscopische Eigenschaft aus, deshalb konnte auch keine genaue Bestimmung des Krystallwassers gemacht werden. Bei der Analyse gaben :

0,7381 Grm. desselben bei 100° C. getrocknet 0,5106 K_2SO_4, also 31,01 pC. K.

	Berechnet für $C_6H_6K_2O_6$	Gefunden
K	30,95	31,01.

Das *Kalisalz* mit *einem Atom* Base ist ein schön und leicht krystallisirendes Salz ohne Krystallwasser. Bei seiner Analyse gaben :

0,295 Grm. 0,120 K_2SO_4, also 18,03 pC. K.

	Berechnet für $C_6H_7KO_6$	Gefunden
K	18,22	18,03.

Das *Barytsalz* mit *einem halben Atom Baryum* stellt einen auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirenden Syrup dar, aus seiner wässerigen Lösung wird durch Alkohol ein flockiger Niederschlag gefällt, dessen Analyse auf ein Salz mit einem Atom Metall stimmt.

	Berechnet für $C_6H_6BaO_6$	Gefunden
Ba	44,2	44,7.

Essigsaures Blei fällt die wässerige Lösung der freien Säure nur theilweise, da das entstehende Bleisalz in Essigsäure löslich ist.

Eine Lösung der Säure in Ammoniak hinterläfst beim freiwilligen Verdunsten ein schön krystallisirendes saures Ammoniaksalz.

Mit Eisenoxydsalzen giebt die Säure in wässeriger Lösung einen flockigen, beim Kochen gelatinirenden Niederschlag, vollkommen entsprechend den Angaben von Wichelhaus (a. a. O.) über die Tricarballylsäure.

Was die Bildung der Tricarballylsäure aus Dichlorglycid durch Behandeln mit Cyankalium anbetrifft, so tritt uns in derselben eine ganz neue Reaction entgegen, für welche bis jetzt noch alle Analogiefälle fehlen, die aber unzweifelhaft auf eine Addition von Cyanwasserstoff zurückzuführen ist. Nachdem unser erster, allerdings wegen der grofsen Menge der

entstehenden Tricarballylsäure von vorne herein wenig wahrscheinliche Verdacht, wir möchten ein noch durch Trichlorhydrin verunreinigtes Dichlorglycid verarbeitet haben, durch ein genaues Studium des letzteren vollkommen beseitigt war, führte uns die schon oben erwähnte Ammoniakentwickelung, welche *stets* beim Kochen von Dichlorglycid mit alkoholischer Cyankaliumlösung eintritt, auf den Gedanken, dafs mit *ihr* die auffallende Reaction im Zusammenhange stände. *In der That gelang es leicht, nachzuweisen, dafs schon beim blofsen Kochen von Dichlorglycid mit Cyankaliumlösung Tricarballylsäure gebildet wird.* Man braucht nur, nach längerem Kochen am aufrechtstehenden Kühler, den Alkohol abzuziehen, den Rückstand mit essigsaurem Blei zu fällen und den entstandenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser zu zerlegen, um beim Einkochen der wässerigen Lösung nicht unbeträchtliche Mengen der krystallisirten Säure zu erhalten. An der Hand dieser Thatsache scheint es nun auch nicht schwer, zu einer einfachen Interpretation des ganzen Vorganges zu gelangen. Es wird zuerst aus dem Dichlorglycid ein Cyanchlorglycid gebildet, welches in der schwach alkalischwirkenden Cyankaliumlösung unter Ammoniakentwickelung in Chlorcrotonsäure übergeht. Letztere zersetzt weiter Cyankalium unter Bildung von Cyanwasserstoff, welcher sich addirt, während zugleich das zweite Chloratom sich gegen eine Cyangruppe umtauscht und beide eingeführten Cyangruppen in Carboxylgruppen übergeführt werden.

Wenn man für das Dichlorglycid die schon oben angeführte und wie es mir scheint wahrscheinlichste Formel :

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ C{}^{H_2}_{Cl} \end{array}$$

annimmt, für die Tricarballylsäure dagegen die Structurformel

$$\begin{array}{l} C\overset{H_2}{—}C{}^{O}_{OH} \\ | \\ C\overset{H}{—}C{}^{O}_{OH} \\ | \\ C\overset{H_2}{—}C{}^{O}_{OH} \end{array}$$

wie sie sich der Entstehung dieser Säure aus dem Trichlorhydrin am einfachsten anpafst, gelten läfst, so könnten doch in theoretischer Beziehung gegen die Richtigkeit der eben gemachten Betrachtungen Einwendungen erhoben werden, insofern sich nach Analogiefällen erwarten liefse, dafs bei der Cyanwasserstoffaddition die eintretende Cyangruppe sich an das *mittlere* Kohlenstoffatom des Kernes C_3 anlagern und also eine Säure von der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \begin{array}{l} —C{}^{O}_{OH} \\ —C{}^{O}_{OH} \end{array} , \\ | \\ C\overset{H_2}{—}C{}^{O}_{OH} \end{array}$$

deriviren müfste, die mit der aus Trichlorhydrin gewonnenen Tricarballylsäure *nicht* identisch sein könnte. Allein dem gegenüber ist hervor zu heben, dafs *überhaupt* mit der Bildung von Carbonsäuren auf dem Wege der Einführung von Cyangruppen in organische Molecule, wenigstens in vielen Fällen, *ganz abnorme,* wenn ich so sagen darf Structurvorgänge verbunden zu sein scheinen, wie das ja für die Entstehung derselben Bernsteinsäure aus Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid, für die Entstehung der sich beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure spaltenden Crotonsäure aus Jodallyl mit Sicherheit nachgewiesen ist. Und gerade in dieser Hinsicht auch scheint mir die hier beschriebene Bildung der Tricarballylsäure von besonderem Interesse zu sein.

Die nach der vorstehenden Mittheilung an dem Dichlorglycid gemachte Erfahrung läfst naturgemäfs die Frage auf-

werfen, ob überhaupt *alle* halogenisirten Derivate sogenannter *ungesättigter* Kohlenwasserstoffe, in denen *doppelte* Bindung zweier Kohlenstoffatome des Stammkernes anzunehmen ist, bei der Einwirkung von Cyankalium ähnlicher Blausäureaddition fähig sind, und ob bei den halogenisirten Abkömmlingen *solcher* Kohlenwasserstoffe, in denen eine *doppelte* Bindung zweier Kohlenstoffatome *mehrmals* oder eine *dreifache* Bindung zweier Kohlenstoffatome besteht, eine *noch weitergehende* Blausäureaddition stattfindet.

Ich habe bereits in Gemeinschaft mit Dr. Kölver nachgewiesen, dafs auch aus dem *Jodallyl* *) auf diesem Wege neben Crotonsäure eine *zweibasische* Säure von der Zusammensetzung der Brenzweinsäure erhalten wird, mufs mir aber die ausführlichere Beschreibung dieser Versuche, sowie einer Reihe in dem gleichen Sinne begonnener Untersuchungen, da dieselben noch nicht beendigt sind, für eine spätere Mittheilung vorbehalten.

Freiburg i/B. August 1873.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 612.

Ueber die Oenanthylsäure und den normalen Heptylalkohol;

von *Harry Grimshaw* und *Carl Schorlemmer*.

(Eingelaufen den 26. September 1873.)

Unter den Producten, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl entstehen, fand Tilley im Jahre 1841 eine fette Säure mit sieben Atomen Kohlenstoff, welche er *Oenanthylsäure* benannte *). Bussy erhielt dieselbe Säure, indem er das von ihm entdeckte Oenanthol mit Chromsäure und Salpetersäure oxydirte **), und Williamson zeigte, dafs sie sich auch durch Einwirkung von Aetzkali auf Oenanthol bildet ***). Tilley, welcher das Oenanthol eingehender untersuchte, als es Bussy gethan hatte, stellte die Säure dann ebenfalls nach diesen Methoden dar †). Es war hiermit bewiesen, dafs das Oenanthol der Aldehyd der Oenanthylsäure ist.

Redtenbacher fand, dafs dieselbe Säure sich auch unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure findet ††), und Schneider erhielt sie, als er die Destillationsproducte des Rüböls mit Salpetersäure oxydirte †††). Schliefslich zeigte Arzbächer, dafs Oenanthylsäure sich auch bildet, wenn man Ricinusöl mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt *).

---

*) Diese Annalen **39**, 160.
) Daselbst **60, 246.
***) Daselbst **61**, 38.
†) Daselbst **67**, 105.
††) Daselbst **69**, 41.
†††) Daselbst **70**, 107.
*) Daselbst **73**, 199.

Tilley giebt an, die Oenanthylsäure sei eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche, nachdem sie über geschmolzener Phosphorsäure getrocknet ist, bei 148° zu sieden anfängt, aber wenn sie längere Zeit auf diese Temperatur erhitzt wird sich plötzlich unter Schwärzung zersetzt. Hieraus geht hervor, dafs Tilley's Säure keine reine Verbindung war; denn eine fette Säure mit sieben Atomen Kohlenstoff mufs ohne Zersetzung über 200° sieden. Uebrigens fand er auch 0,7 pC. zu viel Kohlenstoff.

Strecker giebt in seinem Lehrbuche an, dafs die Oenanthylsäure bei 212° siede und diese Angabe ist in die meisten Lehrbücher übergegangen. Woher Strecker diese Zahl entnommen hat, ist uns unbekannt; doch wollen wir hier bemerken, dafs der Siedepunkt sich nach dem Gesetze von Kopp zu 213° berechnet.

Städeler sagt, dafs der Siedepunkt nicht 112° sei, wie gewöhnlich angegeben werde, sondern dafs die durch freiwillige Oxydation von Oenanthol erhaltene Säure bei 118° siede *). Diese Zahlen sind jedenfalls Schreibfehler für 212 und 218°, worauf auch schon im Jahresbericht für 1857 aufmerksam gemacht wurde.

Landolt, welcher ebenfalls diese Säure nach der ursprünglichen Methode von Tilley darstellte, fand, dafs das Product bei 208° zu sieden anfing, und dafs die Hälfte constant bei 218,5 bis 220° destillirte unter einem Drucke von 756,5 MM. **).

Der Eine von uns erhielt durch Oxydation, der aus normalem Heptan dargestellten Alkohole eine Säure, welche die Zusammensetzung der Oenanthylsäure hat und die bei 219 bis 220° siedet. Da es nicht unwahrscheinlich war, dafs sie

*) Journ. für pract. Chemie 72, 243.

**) Pogg. Annalen 117, 379.

identisch mit der Oenanthylsäure sei, wurde letztere dargestellt und gefunden, dafs sie, unter gleichen Bedingungen, bei 219 bis 221° kochte. Diese Zahlen sind nicht corrigirt, da es sich nur um eine vergleichende Beobachtung handelte. Als gleiche Mengen der zwei Säuren mit Wasser und Baryumcarbonat gekocht und die Lösungen zu demselben Volum eingedampft wurden, schieden sich beim Erkalten irisirende Blättchen aus, welche sich nach und nach in gröfsere wasserfreie Blätter oder breite Nadeln verwandelten. Hieraus wurde geschlossen, dafs die Säuren identisch sind *).

Seitdem hat Franchimont eine *Heptylsäure* synthetisch aus normalem Hexylalkohol dargestellt **). Dieselbe ist eine ölige Flüssigkeit, welche unter einem Drucke von 762,7 MM. bei 223 bis 224° siedet, wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampf ist.

Franchimont glaubt, dafs diese Säure wahrscheinlich identisch ist mit der aus normalem Heptan erhaltenen, aber jedenfalls verschieden von Tilley's Säure, wenn dieselbe eine reine Verbindung war. Er sagt dann weiter : „Anders wird aber die Sache durch die oben erwähnte Behauptung Schorlemmer's, dafs die Oenanthylsäure dieselben Eigenschaften (wovon aber nur der Siedepunkt angeführt ist) hat, wie die von ihm aus normalem Heptan dargestellte normale Heptylsäure. Da aber Schorlemmer keine weiteren Eigenschaften als den Siedepunkt angiebt und keine anderen Derivate als das Baryumsalz dargestellt zu haben scheint, so ist eine Vergleichung eigentlich schwer, und ich halte es *in diesem Falle* wenigstens für zu gewagt, beide Säuren für identisch zu erklären, obgleich es sehr leicht möglich und selbst nicht unwahrscheinlich ist, dafs sie es sind. Bei der Oxydation des

*) Diese Annalen **161**, 280.

) Daselbst **165, 237.

Ricinusöls mit Salpetersäure entsteht, den vielen Angaben nach, eine ganze Reihe von Säuren, und es scheint vom Concentrationsgrade der angewandten Salpetersäure, von der Temperatur und der Dauer der Einwirkung abzuhängen, welche dieser Säuren man in gröfserer Quantität erhält; die Möglichkeit existirt hier also (denn Tilley hat auch Capronsäure gefunden), dafs man ein Gemenge bekommt, das den gefundenen Siedepunkt hat (man denke nur an die Butteressigsäure), und dann scheint mir die Aehnlichkeit des Baryumsalzes mit dem entsprechenden Salze der Heptylsäure nicht Grund genug, auf die Identität der beiden Säuren zu schliefsen."

Nun ist aber in der erwähnten Abhandlung mit keinem Worte die Rede davon, dafs die Oenanthylsäure durch Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure erhalten wurde. Es ist allgemein bekannt, dafs Salpetersäure kein sehr geeignetes Oxydationsmittel für die Darstellung fetter Säuren ist, da sie dieselben leicht weiter oxydirt. Brazier and Gossleth geben allerdings an, dafs Tilley's Verfahren eine bessere Ausbeute liefere, als irgend ein anderes *); aber trotzdem ist die Oxydation ihres Aldehydes mit Chromsäure jedenfalls die beste Methode zur Gewinnung einer reinen Säure und deshalb wurde die zur Vergleichung dienende auf diese Weise dargestellt.

Tilley hat den Aethyläther und mehrere Salze der Oenanthylsäure beschrieben, aber da seine Säure unrein war, so waren wohl auch die Derivate nicht alle rein. Da von den anderen Chemikern, welche sich mit dieser Säure beschäftigten, keiner ihre Salze eingehender untersucht hat, so schien es uns geboten, eine neue Untersuchung vorzunehmen.

---

*) Diese Annalen **75**, 249.

Darstellung der Oenanthylsäure.

Man unterwirft Ricinusöl einer raschen Destillation und reinigt das rohe Oenanthol durch fractionirte Destillation *). Es ist nicht erforderlich, ganz reines Oenanthol darzustellen; die zwischen 150 und 160° siedende Fraction, welche neben etwas Acroleïn noch andere Körper enthält, kann zur Darstellung der Säure verwandt werden, da letztere sich leicht reinigen läfst.

Zur Oxydation des Oenanthols benutzten wir ein Gemisch, bestehend aus 300 Grm. Kaliumdichromat, 450 Grm. Schwefelsäure und 900 Grm. Wasser. Zu der noch warmen Lösung wurden allmälig 300 Grm. Oenanthol hinzugesetzt und nachdem die Einwirkung vorbei war wurde die Flüssigkeit noch einige Stunden am Rückflufskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die obere Schicht von der wässerigen Lösung getrennt und mit Natronlauge tüchtig umgeschüttelt, wobei sich eine reichliche Menge von Chromoxyd ausschied. Die untere Schicht, welche noch etwas Oenanthylsäure in Lösung hielt wurde destillirt und das Destillat mit Natron neutralisirt. Die Lösungen des Natriumsalzes wurden eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedene Oenanthylsäure mit Phosphorpentoxyd getrocknet.

---

*) Reines Oenanthol siedet bei 154°, wenn der ganze Quecksilberfaden vom Dampf umspült ist. Nach Tilley siedet es bei 155° und nach Städeler bei 151 bis 152°; die letztere Bestimmung ist wohl nicht corrigirt. Dasselbe Thermometer, welches von Dr. Geifsler in Bonn bezogen war, diente auch zur Bestimmung der anderen Siedepunkte, welche in dieser Abhandlung aufgeführt sind. Nachdem die Versuche beendigt waren wurden die Fundamentalpunkte aufs neue bestimmt und gefunden, dafs unter einem Drucke von 761,7 MM. Wasser bei 100,8° und reines Naphtalin constant bei 218° kochte.

Die so gewonnene Säure enthält stets etwas Acrylsäure und fängt daher etwas über 140° an zu sieden; der Siedepunkt steigt rasch auf 200° und dann langsamer auf 230° und zuletzt bleibt ein theerartiger Rückstand im Destillationsgefäfs. Auch bei erneuter Rectification bleiben im Anfange solche Rückstände, welche sich zum Theil unter Bildung von Wasser zersetzen. Man mufs deshalb die Destillate mit Phosphorpentoxyd trocknen und die fractionirte Destillation so lange fortsetzen, bis man eine Säure mit constantem Siedepunkt erhält, welche sich ohne Rückstand verflüchtigt und Phosphorpentoxyd unverändert läfst.

Oenanthylsäure und Derivate.

Die reine Oenanthylsäure ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche in der Kälte schwach talgartig, beim Erhitzen aber unangenehm sauer und stechend riecht. Sie siedet unter einem Druck von 763 MM. und wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampf ist constant bei 223 bis 224°. In einer Kältemischung erstarrt sie rasch zu grofsen Blättern oder breiten Nadeln. Um den Erstarrungspunkt zu bestimmen wurde eine gröfsere Menge in ein weites Probirrohr gebracht und ein empfindliches Thermometer, dessen Nullpunkt richtig war, in die Mitte der Flüssigkeit getaucht. Bei — 10° erschienen die ersten Krystalle und bei — 11° war das Ganze eine feste Masse. Das Rohr wurde nun aus dem Kälte-Gemisch entfernt; bei — 10,5 fingen die Krystalle an zu schmelzen und bei — 10° war der letzte verschwunden. Die Oenanthylsäure erstarrt daher bei — 10,5° und schmilzt bei derselben Temperatur; diefs beweist, dafs unsere Säure eine reine Verbindung ist.

Franchimont's Säure erstarrt bei — 8°; doch giebt er an, dafs der richtige Erstarrungspunkt wahrscheinlich zwei Grade tiefer liegt.

Die Säure aus Heptan erstarrt nicht in einer Kältemischung; diefs ist aber kein Beweis, dafs sie nicht identisch mit der Oenanthylsäure ist. Es ist bekannt, dafs der Erstarrungspunkt einer fetten Säure durch Beimischung anderer Säuren bedeutend erniedrigt wird. Nun aber enthält das Steinöl, aus welchem das normale Heptan erhalten wurde, einen isomeren Kohlenwasserstoff, welcher nur 7° niedriger siedet, und ein Octan, das etwa 17° höher kocht, und es ist nicht möglich, ein solches Gemisch durch fractionirte Destillation vollständig zu trennen. Folglich enthielt die Säure auch noch geringe Mengen anderer Säuren.

Das specifische Gewicht der Oenanthylsäure ist, verglichen mit Wasser von 4° :

0,9345 bei 0°
0,9278 bei 8,5°
0,9208 bei 16°
0,9110 bei 29°.

Städeler fand 0,9167 bei 24° und Landolt 0,9179 bei 18° und 0,9175 bei 20°.

Die Säure aus Heptan hat die folgenden specifischen Gewichte :

0,9359 bei 0°
0,9348 bei 9°
0,9235 bei 28°.

Das specifische Gewicht von Franchimont's Säure ist 0,9212 bei 24°.

Die Analyse der Oenanthylsäure gab folgende Resultate:

0,2426 Grm. gaben 0,5744 Kohlendioxyd und 0,2300 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	64,61	64,57
H_{14}	14	10,77	11,53
O_2	32	24,62	—
	130	100,00.	

Aethylönanthylat, $C_7H_{13}(C_2H_5)O_2$. — Zur Darstellung dieses Aethers wurde ein halber Raumtheil Schwefelsäure zu einem Gemische gleicher Raumtheile von absolutem Alkohol und der Säure hinzugefügt und die Flüssigkeit mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt. Der Aether, der sich als leichte Schicht ausgeschieden hatte, wurde mit Wasser und sehr verdünnter Natronlauge gewaschen und zuerst mit Calciumchlorid und dann etwas Phosphorpentoxyd getrocknet. Durch fractionirte Destillation gereinigt bildet er eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche angenehm obstartig riecht und unter einem Drucke von 763 MM. bei 187 bis 180° siedet, wenn der Quecksilberfaden ganz im Dampf ist. Sein specifisches Gewicht ist 0,8735 bei 16°; er erstarrt noch nicht bei — 20°, während Tilley's Aether in einer Kältemischung fest wurde.

0,1936 Grm. gaben 0,4848 Kohlendioxyd und 0,1977 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	68,35	68,29
H_{18}	18	11,39	11,34
O_2	32	20,26	—
	158.		

Franchimont's Aether siedet bei derselben Temperatur und hat bei 24° das specifische Gewicht 0,874.

Natriumönanthylat krystallisirt beim langsamen Erkalten der warmen Lösung in feinen verzweigten Nadeln; wird aber eine concentrirte Lösung rasch abgekühlt, so erstarrt sie zu einer Gallerte, in der man unter dem Mikroscop deutlich Nadeln erkennt.

Kaliumönanthylat erhält man beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung als durchsichtige Gallerte.

Baryumönanthylat, $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$, wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und reinem Baryumcarbonat. Es krystallisirt aus einer heifsen concentrirten Lösung in sehr dünnen Blättchen und aus einer mehr verdünnten scheiden

sich beim Erkalten zuerst irisirende Blättchen aus, welche zu gröfseren Blättern oder breiten Nadeln anwachsen. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure wurde es in langen, sternförmig vereinigten Nadeln erhalten. Dieses Salz ist schon wiederholt beschrieben und analysirt worden.

0,1767 Grm. gaben 0,0877 Baryumcarbonat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	34,68	34,51.

Um die Löslichkeit zu bestimmen wurde ein Ueberschufs des Salzes mit Wasser zusammengebracht und das Gemisch unter häufigem Umschütteln in einem Keller stehen gelassen. Da beim Eintrocknen sich leicht basische Salze bilden, so wurde das Baryum als Carbonat bestimmt.

10 CC. der bei 12° gesättigten Lösung gaben 0,0848 Baryumcarbonat.

100 CC. dieser Lösung enthalten folglich 1,700 Grm. Baryumönanthylat.

Das Baryumsalz der Säure aus Heptan hat, wie schon erwähnt, dieselben Eigenschaften; seine Löslichkeit wurde zu derselben Zeit und auf dieselbe Weise wie die des Oenanthylates bestimmt.

10 CC. der bei 12° gesättigten Lösung gaben 0,0885 Baryumcarbonat.

100 CC. enthalten daher 1,774 Grm. Salz.

Die Löslichkeit des Baryumheptylats, das ebenfalls in wasserfreien dünnen Blättchen krystallisirt, ist von Franchimont nicht bestimmt worden.

Calciumönanthylat, $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$, wurde durch Zusatz von Calciumchlorid zu einer Lösung von Natriumönanthylat als weifser Niederschlag erhalten und nachdem er gewaschen war aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Dieses Salz bildet dünne flache büschelförmig vereinigte Nadeln, die beim Trocknen sich zu einer silberglänzenden Masse verfilzen.

0,2690 Grm. verloren bei 180° 0,0160 Wasser; 0,2530 des wasserfreien Salzes gaben 0,0490 Kalk.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5,70	5,94
Ca	13,42	13,83.

Das Calciumsalz der Säure aus Heptan hat dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung.

0,0632 Grm. verloren 0,0040 Wasser und der Rückstand gab 0,0108 Kalk.

	Gefunden
H_2O	6,33
Ca	13,03.

Die Löslichkeit der zwei Salze wurde auf ähnliche Weise ermittelt, wie die der Baryumsalze.

10 CC. der bei 8,5° gesättigten Lösung des Calciumönanthylats gaben 0,0170 Kalk.

10 CC. der bei derselben Temperatur gesättigten Lösung des Salzes aus Heptan gaben 0,0170 Kalk.

Beide Salze besitzen daher die gleiche Löslichkeit; 100 CC. der bei 8,5° gesättigten Lösung enthalten 0,9046 wasserfreies Salz oder 0,9593 krystallisirtes Salz.

Calciumheptylat ist ein sehr ähnliches Salz; seine Löslichkeit ist nicht bekannt.

Zinkönanthylat, $(C_5H_{13}O_2)Zn$, ist ein weifser Niederschlag, der aus heifsem absoluten Alkohol bei rascher Abkühlung in kleinen Nädelchen krystallisirt. Beim langsamen Erkalten erhält man kleine kurze vierseitige Prismen, welche zu silberglänzenden Blättchen eintrocknen, die sich wie Talk anfühlen. Die Nädelchen sowie die Prismen verlieren nichts an Gewicht beim Erhitzen über 120° und schmelzen bei 130°; bei einer höheren Temperatur zersetzt sich das Salz.

0,1527 Grm. verloren bei 100° nur 0,0009 und hinterliefsen beim Glühen 0,0380 Zinkoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Zn	20,17	20,10.

Zinkheptylat krystallisirt ebenfalls in kurzen Prismen, welche aber zwei Molecule Alkohol enthalten; das getrocknete Salz schmilzt bei 131 bis 132°.

Bleiönanthylat, $(C_7H_{13}O_2)_2Pb$, ist ein schwerer weifser Niederschlag, welcher in kochendem Wasser nicht sehr löslich ist, aber daraus krystallisirt werden kann. Man erhält so dünne irisirende rhombische Blättchen oder flache sternförmig vereinigte Nadeln.

0,2875 Grm. des bei 125° getrockneten Salzes gaben 0,1370 Bleioxyd.

	Berechnet	Gefunden
Pb	44,51	44,23.

Bleiheptylat ist ein ähnliches Salz, das nach Franchimont bei 79 bis 80° schmilzt. Wir fanden, dafs das gefällte Bleiönanthylat bei dieser Temperatur zu erweichen anfängt, aber erst bei 90° vollkommen flüssig und klar wird. Das krystallisirte Salz erweicht bei 88°, wird bei 94 bis 96° vollkommen flüssig und erstarrt wieder bei 75 bis 76°.

Nach Tilley ist das Bleiönanthylat ein unlösliches citronengelbes Pulver. Die gelbe Farbe deutet wohl darauf hin, dafs Tilley's Säure Nitroverbindungen enthielt.

Kupferönanthylat, $(C_7H_{13}O_2)_2Cu$, wird als halbweiche Masse erhalten, wenn man das Natriumsalz mit Kupfersulfat fällt; beim Stehen wird der Niederschlag körnig. Es ist ganz unlöslich, selbst in kochendem Wasser, löst sich aber leicht in absolutem Alkohol und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in seideglänzenden grünen Nadeln oder kurzen Prismen.

0,2055 Grm. gaben 0,0501 Kupferoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Cu	19,75	19,47.

Das Kupfersalz der Säure aus Heptan ist ein sehr ähnlicher Niederschlag, wie auch Kupferheptylat; das erstere scheidet sich aber aus der alkoholischen Lösung flüssig aus und trocknet schliefslich zu einer amorphen Masse ein, während das Heptylat ebenfalls sich zuerst in Tropfen ausscheidet, welche aber zu Gruppen von kurzen Prismen erstarren.

Wir haben unser Kupfersalz mehreremal dargestellt, konnten aber nie beobachten, dafs es sich im flüssigen Zustande ausschied; die Lösungen gaben bis zum letzten Tropfen deutliche Krystalle.

Tilley's Kupfersalz krystallisirte ebenfalls in seideglänzenden grünen Nadeln.

Silberönanthylat, $C_{14}H_{13}O_{4}Ag$, ist ein weifser Niederschlag, der in kochendem Wasser wenig löslich ist und daraus in wolligen Nädelchen krystallisirt.

0,2150 Grm. gaben 0,0981 Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	45,57	45,63.

Von der Säure aus Heptan besafsen wir nur eine sehr geringe Menge und konnten sie daher nicht weiter untersuchen. Wir glauben jedoch, dafs sie identisch mit der Oenanthylsäure ist, weil die Baryum- und Calciumsalze beider Säuren dieselbe Zusammensetzung und Löslichkeit haben.

Die Heptylsäure ist ebenfalls der Oenanthylsäure äufserst ähnlich, doch zeigen einige Salze kleine Abweichungen. Ob diese Unterschiede wesentliche sind oder nicht, kann wohl nur dadurch entschieden werden, dafs man die Salze der beiden Säuren genau unter denselben Bedingungen darstellt und direct mit einander vergleicht. Jedenfalls gehören beide Säuren der normalen Reihe an, was jedoch nicht einschliefst, dafs sie wirklich identisch sind. Es ist sehr möglich und sogar wahrscheinlich, dafs der im Herakleumöl enthaltene Hexylalkohol sowie die daraus dargestellte Heptylsäure optisch wirksam sind und die Oenanthylsäure es wohl nicht ist.

Normaler Heptylalkohol.

Da der Aldehyd der Oenanthylsäure so leicht zugänglich ist, so bildet derselbe den besten Ausgangspunkt für die

Darstellung der fast noch unbekannten normalen Heptylverbindungen.

Bouis und Carlet haben allerdings schon vor einigen Jahren den Aldehyd in den Alkohol übergeführt, indem sie ihn mit Zink und Essigsäure unter Druck behandelten. Sie erhielten so ein Heptylacetat, das bei 181° siedete, und daraus den Alkohol, welcher bei 165° sieden soll *). Wenn diese Angabe richtig ist, so kann dieser Heptylalkohol nicht ein normaler sein, denn sein Siedepunkt liegt nur 8° höher als der des normalen Hexylalkohols.

Der Eine von uns hat schon früher diese Versuche wiederholt, konnte aber keinen Alkohol erhalten; das Hauptproduct bestand aus hoch siedenden Condensationsproducten des Oenanthols.

Wir haben daher jetzt versucht, die Reduction des Aldehyds nach der vortrefflichen Methode von Lieben und Rossi auszuführen. Oenanthol, welches zwischen 150 und 160° siedete, wurde mit der fünfzigfachen Menge Wassers zusammengeschüttelt und dem Gemenge allmälig etwas mehr als die berechnete Menge von einprocentigem Natriumamalgam und eine äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure zugefügt. Sobald die Einwirkung aufhörte wurde abdestillirt und das Destillat wieder auf dieselbe Weise behandelt. Der oben aufschwimmende Alkohol wurde dann abgenommen und der in der wässerigen Flüssigkeit aufgelöste durch wiederholte Destillation von der gröfseren Menge des Wassers getrennt und schliefslich vollständig durch Potasche abgeschieden. Das Rohproduct wurde dann zunächst über geglühter Potasche getrocknet und durch Destillation von einer hochsiedenden Flüssigkeit befreit. Dann wurde er wiederholt über kleine

*) Diese Annalen **124**, 352.

) Daselbst **136, 261.

Mengen von Natrium destillirt, um etwas Oenanthol und Wasser zu entfernen und zuletzt mehrere Wochen über wasserfreiem Aetzbaryt stehen gelassen. Der aus dem Oelbade abdestillirte Heptylalkohol ist eine klare farblose ölige Flüssigkeit, welche aromatisch riecht und unter einem Drucke von 766 MM. bei 175,5 bis 177,5⁰ siedet, wenn der Quecksilberfaden ganz vom Dampf umgeben ist.

0,2800 Grm. gaben 0,7405 Kohlendioxyd und 0,3483 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	72,42	72,13
H_{16}	16	13,79	13,81
O	16	13,79	—
	116	100,00.	

Dieser Alkohol sowohl als andere normale Heptylverbindungen werden in einer zweiten Mittheilung genauer beschrieben werden.

Die Reihe der normalen Alkohole ist jetzt vollständig bis zum Octylalkohol. Wie die folgende Tabelle zeigt steigt der Siedepunkt ziemlich regelmäfsig um je 19,6⁰. Die angeführten Siedepunkte wurden entweder mit dem Quecksilber ganz im Dampf bestimmt, oder wenn dieses nicht der Fall war wurden sie corrigirt.

Normale Alkohole.	Siedepunkt.	Beobachter.
Aethylalkohol	78,4⁰	Kopp.
Propylalkohol	97 bis 98⁰	Verschiedene.
Butylalkohol	116⁰	Lieben und Rossi.
Pentylalkohol	137⁰	„ „ „
Hexylalkohol	157⁰	Franchimont und Zincke.
Heptylalkohol	175,5 bis 177,5⁰	Grimshaw u. Schorlemmer.
Octylalkohol	196 bis 197⁰	Renesse.

The Owens College, Manchester.

Ueber Trimethylessigsäure;

von *A. Butlerow.*

Die Methode zur Darstellung der Trimethylessigsäure, welche ich vor etwa einem Jahr beschrieben habe, giebt eine sehr schlechte Ausbeute. Da ich diese Säure als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Derivate benutzen wollte, mufste ich mich an die wie ich mich überzeugte keineswegs leichte Aufgabe machen, eine ausgiebigere Darstellungsweise für dieselbe zu finden.

Die Beobachtungen Linnemann's über die Umwandlung von Isobutyl in tertiäres Butyl veranlafsten mich, die Darstellung von Trimethylessigsäure aus Isobutyljodür zu probiren. Isobutyljodür und Cyanquecksilber wirken erst bei 130 bis 150° auf einander, man mufs sie daher in zugeschmolzenen Röhren erhitzen; dabei bilden sich Gase und grofse Mengen röthlichbrauner harziger Stoffe, wie sie sich auch immer bei der Einwirkung von tertiärem Butyljodür auf Cyanmetalle erzeugen; das flüssige Product, welches man dabei erhält, zeigt keinen constanten Siedepunkt; die ganze Menge desselben gab bei Behandlung mit Alkali nur wenig Säure und diese war ein Gemisch; ein Theil der erhaltenen Säuren geht bei 160 bis 170° über und kann durch starkes Abkühlen zum Krystallisiren gebracht werden, der Rest siedet bei höherer Temperatur und ist wahrscheinlich gewöhnliche Valeriansäure. Das Isobutyl verwandelt sich also hier, wie bei der Darstellung des Trimethylcarbinols nach Linnemann, nur theilweise in tertiäres Butyl, während es zum Theil in seiner Constitution unverändert bleibt. Auch Versuche, das Isobutyljodür auf ein Metallcyanür im Moment der Bildung des letzteren einwirken zu lassen, ergaben kein

befriedigenderes Resultat. Wasserfreie Blausäure wurde in eine gelinde erwärmte Mischung von Isobutyljodür und Quecksilber- oder Silberoxyd eingeleitet; das Metalloxyd ging zwar in Cyanür über, aber das Jodür nahm an der Reaction nicht Theil.

Diefs alles und namentlich die geringe Menge der bei diesen Reactionen entstehenden Säuren, liefs mich von weiteren Versuchen abstehen, das Isobutyljodür direct zur Darstellung der Trimethylessigsäure anzuwenden.

Es ist merkwürdig, dafs das Isobutyljodür viel weniger leicht reagirt als das tertiäre Butyljodür; nimmt man doch allgemein an, dafs chemische Reactionen, wenn sie sich unter gegebenen Bedingungen vollziehen, zur Bildung derjenigen Verbindungen führen, welche für diese Bedingungen die gröfste Stabilität haben. Aber das Isobutylen verbindet sich mit den Elementen der Jodwasserstoffsäure nicht zu Isobutyljodür, welches das beständigere Jodür ist, sondern zu tertiärem Butyljodür, und dieses tritt viel leichter in Umsetzungen ein. Bei Einwirkung von Alkalien z. B. gehen beide Jodüre unter Abspaltung von Jodwasserstoff in Isobutylen über, aber bei dem tertiären Jodür geht diese Umwandlung sehr viel leichter. Es scheint also, dafs bei der Verbindung von Jodwasserstoff mit Isobutylen die Jod- und Wasserstoffatome gerade diejenigen Stellen suchen, wo sie mit der geringsten Kraft festgehalten werden. — Nach dem Verhalten der aromatischen Verbindungen glaubt man wohl annehmen zu müssen, dafs den Atomen der Halogene eine geringere Beweglichkeit zukomme, wenn sie an Kohlenstoff gebunden sind, der seinerseits nicht mit Wasserstoff in directer Verbindung steht. Auf derartige Betrachtungen stützt z. B. Sarnow *) die Annahme, dafs das

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft [illegible], 732.

Chlor in seiner Monochlorcrotonsäure an ein nicht mit Wasserstoff verbundenes Kohlenstoffatom gebunden sei. Die Unsicherheit dieser Schlufsfolgerung springt in die Augen, wenn man das Verhalten des Isobutyljodürs mit dem des tertiären Butyljodürs vergleicht: das tertiäre Jodür tauscht sein Jod mit der gröfsten Leichtigkeit aus, und gerade in ihm, mufs man zugeben, ist das Jod an das nicht mit Wasserstoff verbundene Kohlenstoffatom gebunden.

Nach dem ich die directe Anwendung des Isobutyljodürs für die Bereitung der Trimethylessigsäure aufgegeben, wendete ich mich wieder zu Versuchen mit dem tertiären Jodür. Aus mehr als 1500 Grm. von diesem Jodür, die ich zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen anwendete, erhielt ich nur eine zwar verhältnifsmäfsig beträchtliche, immerhin aber doch noch recht geringe Menge von Trimethylessigsäure, 90 Grm.; nach meinem jetzigen Verfahren würde ich etwa 200 Grm. aus der nämlichen Menge Jodür erhalten; man sieht daraus, wie schwierig es war, eine erträgliche Methode der Darstellung dieser Säure aufzufinden.

Ein Mol. Cyanquecksilber ist zwar hinreichend, um 2 Mol. Jodür vollständig zu zersetzen; die Ausbeute ist jedoch bei diesem Verhältnifs und bei Anwendung von Cyanquecksilber allein geringer, als wenn man ein Doppelcyanür anwendet.

Die Versuche, durch Wechselwirkung zwischen tertiärem Butyljodür und Cyanmetallen Butylcyanür darzustellen, wurden in der mannigfaltigsten Weise abgeändert. Das Cyanquecksilber wurde mit gestofsenem Glas oder anderen indifferenten Stoffen vermischt; es wurde versucht die Reaction unter einer Schicht von Petroleum auszuführen; trockenes Cyankalium, Cyanzink, Cyansilber wurden nach einander probirt; bei einigen Versuchen wurde die ganze Menge des Jodürs auf einmal zu dem Cyanür gebracht, bei anderen wurde es nach

und nach zugesetzt; bald wurde die Mischung abgekühlt um die Reaction zu verlangsamen, bald wurde erhitzt um sie zu beschleunigen. Um die Erzeugung von Kohlenwasserstoffen, welche ich als Hauptursache der geringen Ausbeute von flüchtigem Cyanür betrachtete, zu verhindern und zugleich die Reaction zu mäfsigen, liefs ich die Substanzen unter einer Schicht von wasserfreier Blausäure auf einander wirken. Bei Anwendung von Cyanquecksilber entsteht in diesem Fall eine homogene dunkel blutfarbige Lösung, welche sehr viel harzige Producte enthält. Keiner von allen diesen Versuchen führte zu einem befriedigenden Ergebnifs; es wurde immer nur wenig oder gar keine Trimethylessigsäure erhalten.

Endlich kam ich zu besseren Resultaten mit dem Doppelsalz von Cyanquecksilber und Cyankalium [$HgCy_2(KCy)_2$]. Das entsprechende Zinkkaliumdoppelcyanür wurde auch probirt, jedoch ohne Erfolg. Wird das genannte Quecksilberdoppelsalz mit der entsprechenden Menge von Butyljodür gemischt, so ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht sofort eine Einwirkung zu bemerken, diese tritt aber augenblicklich ein, sobald man erhitzt und wird dann stürmisch unter beträchtlicher Entwickelung von Isobutylen. Läfst man die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beginnt die Reaction allmälig nach einigen Stunden. Die Mischung nimmt erst eine gelbe Farbe an, erwärmt sich dann und wird rothbraun. Kühlt man nicht ab, so wird die Reaction rascher und rascher und kann stürmisch werden; stellt man dagegen das Gefäfs in eine grofse Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so vollzieht sich die Reaction ziemlich langsam, sie dauert dann mehrere Stunden. Im Allgemeinen entwickelt sich um so weniger Isobutylen, je langsamer die Reaction verläuft. Man verlangsamt dieselbe noch mehr, wenn man das Gefäfs in kaltes Wasser stellt und die Temperatur des Wassers nicht

über $+ 5^0$ steigen läfst. Es dauert dann zwei bis drei Tage bis die Zersetzung vollendet ist, und es entwickelt sich fast gar kein Isobutylen. Immer aber bildet sich ziemlich viel Harz; dessen Menge nimmt mit der fortschreitenden Zersetzung zu, so dafs die Masse zuletzt immer ziemlich dick wird. Diese harzigen Körper bilden sich hauptsächlich in der obersten flüssigen Schicht und man kann die Harzbildung einschränken, wenn man der Mischung so viel von irgend einem indifferenten Pulver einverleibt, dafs sie einen gleichförmigen ziemlich dicken Brei bildet; man erhält dann mehr flüssiges Product. Gute Ausbeute giebt folgendes Verhältnifs : 110 Th. Doppelsalz, gepulvert und getrocknet, 75 Th. trockenes Talkpulver, 100 Th. tertiäres Butyljodür. Nach beendigter Reaction setzt man Wasser zu und destillirt aus dem Paraffinbad. Die Destillation wird fortgesetzt, bis kein Oel mehr übergeht. Die harzigen Producte bleiben im Kolben zurück bei der Lösung des Cyankaliumquecksilberjodürs, welches beim Erkalten krystallisirt. Es bildet sich immer um so mehr flüchtiges Oel, je langsamer und glatter die Reaction verlief : 100 Grm. Jodür gaben nur 12 bis 13 Grm. flüchtiges Oel, wenn gleich Anfangs erhitzt wurde, etwa 25 Grm., wenn durch Einstellen in viel Wasser von gewöhnlicher Temperatur gekühlt wurde, und gegen 35 Grm., wenn man das Kühlwasser auf niederer Temperatur erhielt. Die letzte Art der Ausführung ist daher die vortheilhaftere. Dem Destillat setzt man etwas Potasche zu; das Oel wird dann von dem Wasser geschieden, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es beginnt gegen 90^0 zu sieden; die Siedetemperatur steigt allmälig bis 170^0 und noch höher, mit Hinneigung zur Constanz gegen 105^0 und dann wieder gegen 165^0. Das Destillat wurde in drei Fractionen aufgefangen : bis 120^0, 120 bis 160^0 und über 160^0. Das Mengenverhältnifs dieser Fractionen ist wechselnd, je nach der Art wie die Zersetzung geleitet wurde. Bei stürmischer

Reaction und geringer Ausbeute ist das Product verhältnifsmäfsig am reichsten an flüchtigeren Substanzen; die 25 Grm. Oel, welche erhalten werden, wenn die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, liefern etwa 10 bis 12 Grm. bis 120° siedenden Productes, während man davon kaum 10 Grm. erhält aus den 35 Grm. Oel, die bei niederer Temperatur gewonnen wurden. Was zwischen 120 und 160° übergeht ist immer nur wenig, und besteht offenbar aus einem Gemisch der unterhalb 120° und der oberhalb 160° siedenden Stoffe. Der bis 120° aufgefangene Theil enthält fast die ganze Menge des gebildeten Nitrils. Durch wiederholte Rectificationen, bei denen man das gegen 105° Uebergehende gesondert auffängt, erhält man eine farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen zum Theil krystallinisch erstarrt. In der Art des Krystallisirens erinnert der Körper sehr an Tetramethylmethan. Durch Abgiefsen des flüssig gebliebenen Theiles gelang es, eine kleine Menge des krystallisirenden Körpers in ziemlich reinem Zustand zu gewinnen. Die Analysen gaben zwar noch keine befriedigenden Zahlen, doch kann kein Zweifel sein, dafs dieser Körper tertiäres Butylcyanür oder Trimethylacetonitril ist.

Das so erhaltene Nitril hat einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch, der etwas an bittere Mandeln erinnert und sich tief, fast in der Kehle fühlbar macht. Sein Schmelzpunkt scheint bei + 15 bis 16° zu liegen; der Siedepunkt wurde ziemlich constant bei 105 bis 106° gefunden. Es läfst sich entzünden, brennt lebhaft und mit stark leuchtender Flamme. Erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, so geht es vollständig in Trimethylessigsäure über.

Der gegen 165° siedende Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach das Formiamid des tertiären Butyls, entstanden

durch die Einwirkung des Wassers auf das Isonitril, welches ohne Zweifel neben dem Nitril gebildet wird. Zuerst glaubte ich, dafs dieses Isonitril in den flüchtigeren Antheilen des Rohproductes enthalten wäre. Als ich jedoch Proben der obigen drei Fractionen, jede für sich, mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung erhitzte, stellte sich heraus, dafs nur der höchstsiedende Theil (über 160°) viel Butylamin (mit tertiärem Butyl) liefert, während das bis 120° übergegangene fast gar keins und die mittlere Fraction (120 bis 160°) ziemlich wenig giebt. Dagegen erhält man aus dem höchstsiedenden Antheil keine Trimethylessigsäure, aus den beiden anderen Fractionen aber etwa $^3/_4$ ihres Gewichtes.

Nach Hofmann werden die Formiamide der aromatischen Reihe durch concentrirte Salzsäure in Nitrile umgewandelt. Ich behandelte daher etwas von dem über 160° siedenden Product mit Salzsäure. Die Einwirkung beginnt sofort; es bildet sich eine krystallinische Masse, welche mit einem Oel gemengt ist. Um völliger Zersetzung sicher zu sein wurde das Ganze in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhitzt. Nach vollendeter Reaction wurde Wasser zugesetzt bis zur völligen Lösung des Salzes. Das aufschwimmende Oel wurde abgehoben und mit Kalilauge behandelt; es löste sich zum gröfsten Theil auf. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt. So wurde eine beträchtliche Menge von Trimethylessigsäure erhalten, die ziemlich rein, obwohl stark gefärbt war; 3 Th. der oberhalb 160° siedenden Fraction gaben 1 Th. Trimethylessigsäure. Die wässerige Lösung enthält Salmiak und salzsaures Butylamin. Wahrscheinlich also können die substituirten Formiamide aus der Reihe der Fettkörper wie die der aromatischen Reihe in Nitrile übergehen, die ihrerseits unter dem Einflufs der Chlorwasserstoffsäure sich in die entsprechenden Säuren verwandeln.

Mit der höchstsiedenden Flüssigkeit, die nach meiner Annahme das Formiamid enthält, stellte ich noch einen weiteren Versuch an; ich erhitzte dieselbe mit wasserfreier Phosphorsäure auf 160°; es trat zwar keine vollständige Umwandlung in Nitril ein, doch war der Geruch des letzteren nicht zu verkennen und durch Destillation konnte eine zwischen 100 und 120° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden. Hiernach scheint die Umwandlung des substituirten Formiamids in Nitril auch durch Wasserabspaltung vermittelst Phosphorsäureanhydrid möglich.

Wie dem auch sei, jedenfalls erschien es nach diesen Versuchen angezeigt, zur Darstellung von Trimethylessigsäure das gesammte ölige Rohproduct mit Salzsäure zu behandeln. Zweckmäfsig verfährt man in folgender Art: Man zersetzt Butyljodür durch Cyanquecksilbercyankalium unter Zusatz von Talkpulver und bei niederer Temperatur, destillirt mit Wasser, setzt dem öligen Destillationsproduct ungefähr sein gleiches Volum rauchender Salzsäure zu und erhitzt im zugeschmolzenen Rohr unter zeitweisem Umschütteln mehrere Stunden bei 100°. Nach Beendigung der Reaction enthält das Rohr eine krystallinische Masse von Salmiak und salzsaurem Butylamin, getränkt mit einer wässerigen Lösung der gleichen Salze und einem Oel. Beim Oeffnen der Röhren entweicht etwas Gas. Auf Zusatz von Wasser lösen sich die Salze und das Oel steigt an die Oberfläche. Etwas Trimethylessigsäure bleibt in der wässerigen Salzlösung und kann daraus durch Destillation und Sättigen des Destillates mit schwefelsaurem Natron abgeschieden werden. Das Oel wird sodann mit Kali- oder Natronlauge behandelt, wobei es sich nicht vollständig löst; nachdem der ungelöste Theil abgehoben, wird die alkalische Lösung filtrirt und zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen, der das trimethylessigsaure Salz löst und etwas Chlormetall zurückläfst. Die

alkoholische Lösung wird abermals zur Trockne gebracht, das trockene Salz in wenig Wasser gelöst und durch Schwefelsäure, die mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist, zersetzt. Die Trimethylessigsäure scheidet sich an der Oberfläche ab; man trocknet sie zuerst über wasserfreiem schwefelsaurem Natron, danach mit Phosphorsäureanhydrid. Nach mehrmaliger Destillation erhält man sie farblos, ziemlich rein und sofort erstarrend. 100 Grm. tertiäres Butyljodür liefern so ungefähr 14 Grm. reine Säure, das ist etwa $^1/_4$ der berechneten Menge. Eine bessere Ausbeute zu erzielen ist mir bis jetzt nicht gelungen; immerhin ist sie sehr viel befriedigender als die Ausbeute, die ich früher erhielt, als ich Cyanquecksilber ohne Cyankalium anwendete und das Product nur mit Kali zersetzte. Das beträchtliche Deficit kommt auf Rechnung der braunen harzigen Stoffe, der Kohlenwasserstoffe und des Butylamins. Die Kohlenwasserstoffe gehen bei der Destillation mit über und kommen zum Vorschein, wenn das Oel nach dem Erhitzen mit Salzsäure mit Aetzlauge behandelt wird; es bleibt dann immer ein ziemlich beträchtlicher Theil ungelöst. Vielleicht gelingt es doch noch, durch neue Abänderungen der beschriebenen Methode eine bessere Ausbeute zu erzielen.

Im Besitz einer ziemlich beträchtlichen Menge von Trimethylessigsäure und einer immerhin befriedigenden Methode zu ihrer Darstellung gedenke ich nun diese Säure ausführlicher und genauer zu untersuchen. Für den Augenblick bemerke ich nur, dafs der Siedepunkt, wie ich ihn früher angegeben habe, sich uncorrigirt versteht. Der wahre Siedepunkt liegt 2 bis 3° höher, wie ich jetzt mich überzeugen konnte, da die gröfsere Menge von Substanz gestattete, bei der Destillation den Quecksilberfaden ganz in den Dampf der siedenden Flüssigkeit einzutauchen. Genauere Bestimmungen

des Siedepunktes und der übrigen Eigenschaften der Trimethylessigsäure mufs ich jedoch vertagen, bis ich eine genügende Menge in vollkommen reinem Zustand dargestellt haben werde.

Von der Trimethylessigsäure ausgehend denke ich den entsprechenden primären Amylalkohol (trimethylirten Aethylalkohol) darstellen zu können; desgleichen den pentamethylirten Aethylalkohol, einen der isomeren tertiären Heptylalkohole. Auch werde ich versuchen zu dem Methylbutylketon, mit tertiärem Butyl, zu gelangen, und ich erwarte nach den neueren Untersuchungen von Friedel und Silva, dafs dieses Keton sich als identisch mit Pinacolin herausstellen wird.

Durch Oxydation von Pinacolalkohol, bereitet durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff zu einem Molecul Pinacolin, haben bekanntlich Friedel und Silva neben Pinacolin eine krystallinische Säure von der Zusammensetzung der Valeriansäure erhalten; bei der Oxydation des Pinacons bildet sich diese Säure nicht. Hieraus schliefsen die beiden Chemiker, gestützt auf die chemische Structur, welche sie für das Pinacolin annehmen, dafs die fragliche Säure von ganz eigenthümlicher Structur sei, dafs sie nämlich die Carboxylgruppe nicht enthalte; zugleich erscheint ihnen, da sie den Pinacolalkohol für einen tertiären Alkohol ansprechen, jene Oxydation als Beweis, dafs doch auch die tertiären Alkohole durch Oxydation manchmal in Körper umgewandelt werden können, welche die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, wie der Alkohol selbst. — Ich bin der Meinung, dafs die Resultate von Friedel und Silva sich ohne diese Hypothesen erklären lassen und dafs ihre krystallinische Säure nichts anderes ist als Trimethylessigsäure. Hiermit stimmen die Eigenschaften, welche

Friedel und Silva an ihrer Säure gefunden haben, ziemlich gut überein; der Siedepunkt ist der gleiche wie der der Trimethylessigsäure; den Schmelzpunkt ihrer Säure geben Friedel und Silva zwar zu 26° an, während ich für die Trimethylessigsäure 34 bis 35° gefunden habe; ich konnte mich jedoch wiederholt überzeugen, dafs selbst kleine Mengen von Verunreinigungen den Schmelzpunkt bedeutend erniedrigen; schon durch einen geringen Wassergehalt z. B. wird die Trimethylessigsäure viel leichter schmelzbar und so wie sie aus dem rohen Salz durch Schwefelsäure abgeschieden wird, bleibt sie sogar in der Regel bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; sie erstarrt jedoch sofort beim Uebergehen, wenn sie nach dem Trocknen mit Phosphorsäureanhydrid destillirt wird.

Zur Vergleichung der Trimethylessigsäure mit der Säure von Friedel und Silva habe ich die Löslichkeit der ersteren bestimmt und Proben einiger Salze dargestellt. Die Menge Säure, welche von Wasser bei längerem Schütteln mit überschüssiger Säure aufgenommen wird, bestimmte ich alkalimetrisch: 1 Th. Säure braucht 40 Th. Wasser von 20° zur Lösung; Friedel und Silva geben an 45,5 Th. Wasser für 1 Th. Säure bei der gleichen Temperatur. Die Eigenschaften der Salze, die ich darstellte, stimmen vollständig mit den Angaben jener Chemiker überein. Das Zink- und Kupfersalz wurden durch Fällung erhalten, beide sind nur wenig löslich. Das Zinksalz ist ein weifses krystallinisches Pulver, das sich fettig anfühlt und aussieht wie gepulverter Talk; das Kupfersalz wird als pulveriger Niederschlag erhalten von lebhafter, schön grünlichblauer Farbe; das Natronsalz krystallisirt in flachen Prismen und ist in Alkohol leicht löslich.

Die Bildung von Trimethylessigsäure bei der Oxydation des Pinacolins wird leicht verständlich, wenn das Pinacolin mit dem oben erwähnten Methylbutylketon identisch ist; ihr Entstehen erscheint dann als eine secundäre Reaction, ganz analog der Bildung von Isobuttersäure bei der Oxydation des Trimethylcarbinols. Betrachtet man das Pinacolin als Methylbutylketon $CH_3\text{-}CO\text{-}C(CH_3)_3$ (tetramethylirten Acetaldehyd), so erklärt sich seine Bildung aus dem Pinacon (Tetramethylglycol) durch folgende Gleichung :

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C(HO)\\ \quad\ \ | \\ (CH_3)_2C(HO)\end{array} - H_2O = \begin{array}{l}(CH_3)_3C\\ \quad\ \ | \\ (CH_3)CO,\end{array}$$

ganz analog wie Aldehyd aus Aethylenglycol entsteht. Der Pinacolalkohol mufs hiernach als secundärer Alkohol angesehen werden, von der Structur :

$$\begin{array}{l}(CH_3)_3C\\ \qquad\ \ | \\ (CH_3)CH(HO)\end{array}$$

und sein Verhalten bei der Oxydation wäre ganz regelmäfsig.

Ich schliefse in der Hoffnung, dafs Friedel und Silva ihre Säure mit der Trimethylessigsäure vergleichen werden.

Ueber Dichlorpropionsäureäther aus Glycerinsäure;

von *Werigo* und *Werner*.

(Eingelaufen den 7. October 1873.)

Bereits im **167.** Band dieser Annalen hat einer von uns gemeinschaftlich mit Herrn Okulitsh Untersuchungen über die Zersetzungsproducte des Chloranhydrids der Glycerinsäure mitgetheilt. In dieser Abhandlung nun wollen wir unsere Beobachtung über einen speciellen Fall dieser Zersetzung, namentlich über die Zersetzung des Chloranhydrids durch Alkohol niederlegen.

Die Zersetzung des Chloranhydrids der Glycerinsäure wurde schon früher von Wichelhaus studirt und zwar unter etwas anderen Bedingungen als das von unserer Seite geschah. Wichelhaus gofs das Chloranhydrid unmittelbar, nachdem er die Hauptmenge des Phosphoroxychlorids abdestillirt hatte, in Alkohol. Da wir bemerkten, dafs das Chloranhydrid beim Erhitzen bis auf 150° C. eine Veränderung erleidet, so haben wir hauptsächlich bei unseren früheren Untersuchungen das so veränderte Chloranhydrid mit Alkohol zersetzt. Wir bekamen dabei unter anderen Producten einen Aether, dessen Zusammensetzung dem Dichlorpropionsäureäther sehr nahe kam und welcher durch Zersetzung mit Barythydrat unter Abspaltung von Chlorbaryum ein Salz von der Zusammensetzung des chloracrylsauren Baryts gab.

Bei unserer jetzigen Untersuchung hatten wir hauptsächlich im Auge diesen Aether genauer zu studiren. Zu diesem Zwecke haben wir eine ziemliche Menge (500 Grm.) Glycerinsäure auf die in der ersten Abhandlung beschriebene

Weise behandelt. Durch Zersetzung mit Alkohol und Fractionirung bekamen wir eine ganze Reihe von Producten, unter welchen sich Dichlorpropionsäureäther nur in unbedeutender Menge (20 Grm.) fand. Wir wollen nun hier diese Producte der Reihe nach anführen. Alle Producte, die bis 200° C. sieden, sind ätherische bewegliche Flüssigkeiten. Wir haben drei solche Flüssigkeiten abgeschieden, und zwar eine von 150 bis 155° C. siedende, eine von 185 bis 195° und eine weiter von 198 bis 201° siedende. Der Rest ist eine zähe dickliche Masse und macht bei weitem den gröfsten Theil des ganzen Productes aus. Um Einsicht über die Chlorvertheilung zwischen diesen Producten zu gewinnen haben wir Chlorbestimmungen nach Carius gemacht und fanden Folgendes.

Das Product zwischen :

150 bis 155° enthielt 12,7 pC. Cl.
185 bis 195° enthielt 41,5 pC. Cl.
198 bis 201° enthielt 47,8 pC. Cl.

Das erste Product haben wir nicht weiter beachtet. Das zweite ist Dichlorpropionsäureäther, wie man weiter sehen wird. Der Chlorgehalt des dritten Productes stimmt mit der Formel $C_3H_2(C_2H_5)Cl_3O_3$, welche 48 pC. fordert, überein. Wir erwähnen noch eines vierten, schwer in Alkohol löslichen Productes, das zwischen 95 und 130° mit Alkohol zusammen überging. Es enthielt 29,9 pC. Cl. Die resultirende dickliche Masse blieb einstweilen unbeachtet, weil wir sie noch nicht zu reinigen wufsten.

Wie man sieht haben wir eine Reihe von Producten mit steigendem Siedepunkt und wachsendem Chlorgehalt erhalten. Einige von diesen Producten enthalten weniger Chlor, andere mehr davon als Dichlorpropionsäureäther. Es war also zunächst zu untersuchen, in welcher Weise die Natur der entstehenden Producte von den Bedingungen der Reaction ab-

hängt. Als die wichtigsten dieser Bedingungen sahen wir die Menge des PCl_5 und die Dauer der Erhitzung des gebildeten Chloranhydrids an. Indem wir die Menge des PCl_5 bei allen Experimenten gleich nahmen, liefsen wir die Dauer der Erhitzung variiren, und zwar zunächst haben wir das Chloranhydrid gar nicht erhitzt, sondern direct in den Alkohol gegossen. Das Product haben wir nach steigendem Siedepunkte getheilt und bekamen dabei folgende Resultate:

Aetherische Flüssigkeit zwischen 90 und 150° siedend
Aetherische Flüssigkeit zwischen 150 und 165° siedend
Aetherische Flüssigkeit zwischen 165 und 180° siedend
Aetherische Flüssigkeit zwischen 190 und 200° siedend.

Die gröfste Menge des Products macht die ätherische, zwischen 150 und 165° siedende Flüssigkeit aus. Bei Fractionirung der Portion zwischen 150 und 165° blieb ein zäher durchsichtiger Rückstand. Ein ähnlicher Rückstand, aber dicklicher und dunkler gefärbt, bleibt auch nach dem Abdestilliren des Productes bis 200° C. Uns interessirte besonders die Portion zwischen 150 und 165°, da sie nach Wichelhaus aus Monochlorpropionsäureäther bestehen soll. Wir haben zwei Chlorbestimmungen mit diesem ätherischen Körper gemacht, fanden aber nur 19,88 pC. und 19,9 pC. Cl, statt 26 pC., die dem Monochlorpropionsäureäther entsprechen.

Die zähen Rückstände der Destillation haben wir mit Aether behandelt und fanden, dafs der Aether aus ihnen feste Körper scheidet. Der feste Körper aus dem Rückstande über 150° C. ist durchsichtig, fest und brüchig, sehr dem Gummi arabicum ähnlich, nur viel fester. Er enthielt nur 12,9 pC. Cl. Der feste Körper aus dem Rückstande über 190° C. ist pulverförmig und löslich in Benzin, aus welcher Lösung der Körper durch Aether in Gestalt eines weifsen Pulvers abgeschieden wird. Er enthielt 25,6 pC. Cl.

Das ganze Product enthielt nur sehr wenig Dichlorpropionsäureäther.

Wir haben ferner das fertige Chloranhydrid erhitzt, aber die Dauer des Erhitzens war halb so lang als gewöhnlich, d. h. wir erhitzten das Chloranhydrid im Paraffinbade bei 140° nur zwei, statt vier Stunden lang. Die erhaltenen Producte haben die Eigenschaft, beim Erhitzen sich zu verdicken und in ölige zähe Flüssigkeiten zu verwandeln, die mit Aether behandelt wiederum feste Körper absetzen.

Da wir bei allen diesen Experimenten zu einer ganzen Reihe von Producten gekommen sind, unter welchen der Dichlorpropionsäureäther nur in geringer Menge vorhanden war, so suchten wir die Experimente bei anderen Bedingungen zu wiederholen. Wir waren zu der Ueberzeugung gekommen, dafs die Vergröfserung der Menge des PCl_5 uns nicht zum gewünschten Ziele führen wird, denn bei den Bedingungen unserer Experimente war immer unverändertes PCl_5 vorhanden. Läfst man das gebildete Chloranhydrid erkalten, so scheidet sich eine Menge von Krystallen aus, die nichts anderes sind als PCl_5, wie wir uns dadurch überzeugten, dafs wir diese Krystalle von der Flüssigkeit durch Abtropfen abschieden und fanden, dafs sie fast nichts Organisches enthielten. Die Entstehung von Producten, die weniger Chlor enthielten als Dichlorpropionsäureäther, liefs uns vermuthen, dafs, obgleich eine Menge von unverändertem PCl_5 vorhanden war, die Einwirkung desselben nicht vollständig gewesen und dafs als Ursache dieser unvollkommenen Einwirkung die Masse des gebildeten PCl_3O auftritt. Wenn diefs richtig ist, so mufs nach Entfernung von überschüssigem PCl_3O eine vollständige Einwirkung von PCl_5 eintreten und zwar nach der Gleichung:

$$C_3H_6O_4 + 3\,PCl_5 = 3\,PCl_3O + C_3H_3OCl_3 + 3\,HCl.$$

Dieses Chloranhydrid soll durch Zersetzung mit Alkohol den Dichlorpropionsäureäther liefern. Unsere Voraussetzung

hat sich vollkommen bestätigt. Wir operirten auf folgende Weise. Auf ein Mol. Glycerinsäure verwendeten wir drei Mol. PCl_5. Auf einmal konnten wir bequem 200 Grm. Glycerinsäure in Arbeit nehmen. Die Reaction nahmen wir in grofsen cylindrischen Bechergläsern vor. Nachdem die Hauptreaction vorüber war, erhitzten wir im Sandbade, bis eine vollständige Auflösung des zugesetzten PCl_5 erfolgt war. Dann destillirten wir aus einer Retorte das überschüssige PCl_3O und zwar zwei Mol. des letzteren ab. Nachdem diese Menge abdestillirt ist wird das Chloranhydrid zähe und krystallisirt beim Erkalten nicht mehr. Um sicher zu sein, dafs die Einwirkung eine vollständige ist, erhitzen wir noch das Chloranhydrid im Paraffinbade bei 125° während einer Stunde. Nachdem diefs geschehen, zersetzen wir das Chloranhydrid durch Alkohol. Das Product wird im Wasserbade erhitzt, dann mit Wasser gewaschen, unter der Luftpumpe getrocknet und destillirt. Es fängt bei 180° zu sieden an. Die Hauptmenge geht von 180 bis 190° über. Dann wird die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit dicklich. Die Destillation wird nun unterbrochen. Der Rest ist nach dem Erkalten eine sehr zähe durchsichtige Flüssigkeit. Das Hauptproduct wird einige Male destillirt, bis es keine zähen Ueberreste mehr giebt. Dieses Hauptproduct macht ungefähr 60 bis 70 pC. des ganzen Productes aus. Aus 110 Grm. Glycerinsäure bekamen wir 100 Grm. ätherische Producte, welche bei der Fractionirung 60 Grm. des zwischen 180 und 190° siedenden Hauptproductes gaben.

Wir lassen jetzt die Analysen dieses Productes folgen :

0,2299 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,2924 CO_2 und 0,1068 H_2O.

0,2575 Grm. Substanz gaben 0,33 CO_2 und 0,1204 H_2O.

0,1467 Grm. Substanz gaben nach Carius Methode 0,06099 Cl.

0,2906 Grm. Substanz gaben nach Carius Methode 0,11924 Cl.

0,2792 Grm. Substanz gaben nach Carius Methode 0,116823 Cl.

Diese Resultate zeigen, dafs das Product die Zusammensetzung des Dichlorpropionsäureäthers hat.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	Berechnet
C	34,6	34,9	—	35
H	5,1	5,1	—	4,6
Cl	41,5	41,03	41,8	41,52.

Diese drei Bestimmungen sind mit Portionen von verschiedener Bereitung gemacht. Nach der oben beschriebenen Methode lassen sich beliebige Mengen von Dichlorpropionsäureäther darstellen und wir haben selbst bedeutende Quantitäten (circa 150 Grm.) in den Händen gehabt. Wir haben uns überzeugt, dafs dieser Aether gegen Barythydrat sich genau eben so verhält, wie in unserer früheren Mittheilung angegeben ist. Er löst sich leicht, sogar in schwacher Barytlösung, ohne etwas abzusetzen. Läfst man diese Lösung, nachdem sie vorher von überschüssigem Baryt durch Kohlensäure befreit ist, unter der Luftpumpe oder in einem Luftbade, dessen Temperatur nicht über 70° C. steigen soll, verdampfen, so scheiden sich warzenförmige Krystalle aus, welche wir als Doppelsalz betrachten von der Zusammensetzung $C_3H_2ClbaO_2 + baCl + H_2O$. Die Chlorbestimmung stimmt ziemlich gut mit dieser Formel : wir bekamen 23,5 pC. statt 23,9 pC. Die wässerige Lösung der Krystalle wird durch Alkohol und Aether, genau so wie wir früher beschrieben haben, zersetzt. Das im Luftbade getrocknete Salz zieht bei Berührung mit Wasser dasselbe stark an, wird heifs und schwillt an. Dieses Doppelsalz zersetzten wir genau wie früher durch schwefelsaures Silberoxyd und erhielten nach Entfernung von überschüssigem Silber durch Barythydrat und den Ueberschufs von letzterem durch CO_2 das freie Salz $C_3H_2baClO_2$. Die Lösung dieses Salzes kann unter der Luftpumpe oder in einem Luftbade, dessen Temperatur nicht 70° C.

übersteigt, fast ohne Zersetzung verdampft werden. Aus der concentrirten wässerigen Lösung scheidet sich das Salz in kleinen Warzen, beim raschen Verdampfen in Blättchen ab, aus mit Wasser versetztem Weingeist aber in seideglänzenden Blättchen. Das Umkrystallisiren geschieht am besten, indem man das Salz in starkem Alkohol vertheilt und dann so viel Wasser zur siedenden Flüssigkeit zusetzt als zur Lösung des Salzes nothwendig ist. Die Flüssigkeit kann jetzt durch einen Plantamour'schen Trichter filtrirt werden und gesteht beim Erkalten zu einer dicken krystallinischen Masse. Die Menge der ausgeschiedenen Krystalle vergröfsert sich durch Zusatz von Aether. Das Filtriren ist hier nothwendig, weil beim Verdampfen immer eine wenn auch sehr geringe Zersetzung eintritt, welche eine Trübung der Flüssigkeit durch Ausscheidung eines unlöslichen Salzes hervorruft. Wir haben eine Analyse dieses Salzes ausgeführt, deren Resultate zu der Formel des monochloracrylsauren Baryts führen. Das Salz wurde vollständig getrocknet. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs geschah durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, welchem wir $^1/_{10}$ des Gewichtes chromsaures Kali zusetzten, um den Rest der Kohlensäure, welche durch Baryt gebunden sein konnte, abzuscheiden. Chlor wurde durch Verbrennen mit Kalk bestimmt, Baryum mittelst Schwefelsäure niedergeschlagen.

0,2256 Grm. Substanz gaben 0,1712 CO_2 und 0,0376 H_2O.
0,323 Grm. Substanz gaben 0,2415 CO_2 und 0,0523 H_2O.
0,2686 Grm. Substanz gaben 0,2008 CO_2 und 0,04 H_2O.
0,3153 Grm. Substanz gaben 0,0668 Cl.
0,2554 Grm. Substanz gaben 0,1708 ba_2SO_4.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	20,69	20,39	20,38	—	20,68
H	1,8	1,8	1,6	—	1,14
Cl	—	—	—	21,12	20,98
ba	—	—	—	39,31	39,36.

Diese Resultate stimmen mit obiger Formel so weit überein, dafs wir nicht zögern, dieses Salz als monochloracrylsauren Baryt zu betrachten, und gewinnt dieses um so mehr an Sicherheit, wenn man das Entstehen dieses Salzes aus Dichlorpropionsäureäther in Betracht zieht. Monochloracrylsaurer Baryt entsteht nach sehr einfacher glatter Gleichung durch Abspaltung von baCl und Alkohol aus Dichlorpropionsäureäther :

$$C_6H_3(C_4H_5)Cl_2O_4 + 2\,baHO = C_6H_2ClbaO_4 + H_2O + C_4H_6O + baCl.$$

Die Reaction ist glatt und ohne jede Nebenproducte; wir bekamen fast die theoretische Menge des Salzes, wenn wir die Niederschläge gut aussüfsten :

Aus 22 Grm. Aether erhielten wir 21,9 Salz, aus 32 Aether 32 Salz und aus 34,6 Aether 33,8 Salz, anstatt 22,38, 32,56 und 34,6.

Aus diesem chloracrylsauren Baryt haben wir die freie Säure dargestellt. Zu diesem Zwecke lösten wir das Salz in Wasser und fügten die erforderliche Menge Schwefelsäure zu. Nach dem Abfiltriren liefsen wir die Lösung unter der Luftpumpe zur Trockne verdampfen. Wir bekamen nur eine feste krystallinische Säure. Diese Säure kann auch aus der wässerigen Lösung durch Aether ausgezogen werden.

Die so gewonnene Chloracrylsäure krystallisirt in zu Büscheln gruppirten dünnen Nadeln. Sie ist aufserordentlich flüchtig. Beim Verdunsten ihrer Lösungen unter der Luftpumpe erleidet man bedeutende Verluste an Säure. Die in einer Glasschale in dünner Schicht abgesetzten Krystalle verschwinden beim Stehen an der Luft in sehr kurzer Zeit vollständig. Die Chloracrylsäure hat einen besonderen, ziemlich starken Geruch. Sie schmolz ungefähr bei 65° nach unserem Thermometer. Der Schmelzpunkt ist uncorrigirt. Wie man sieht hat unsere Säure dieselben Eigenschaften, welche Wichelhaus seiner β-Chlorpropionsäure zuschreibt. Wir haben unsere Säure mit Silberoxyd behandelt genau so, wie Wichel-

haus die seinige behandelt hat und haben dabei dieselben Erscheinungen beobachtet. Es wird metallisches Silber reducirt und Chlorsilber abgeschieden. Nach Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe bekamen wir büschelförmig gruppirte stahlgraue Nadeln des carbacetoxylsauren Silberoxyds.

0,1819 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,0243 Wasser und 0,1112 Kohlensäure.

0,1650 Grm. Substanz gaben 0,083466 Silber.

	Berechnet	Gefunden
C	17,06	16,7
H	1,42	1,5
Ag	51,18	50,6.

Unsere Zahlen stimmen mit den Zahlen von Wichelhaus gut überein.

Die Entstehung von carbacetoxylsaurem Silberoxyd aus Chloracrylsäure läfst sich durch eine einfache Gleichung ausdrücken :

$$C_3H_3ClO_2 + 2\,Ag_2O = C_3H_3AgO_4 + Ag_2 + AgCl.$$

Die Chloracrylsäure hat grofse Aehnlichkeit mit der Bromacrylsäure von Wagner und Tollens *). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird sie allmälig fest und in Wasser unlöslich. Aehnliche Veränderungen erleiden ihre wässerigen Lösungen bei längerem Stehen.

Bei dem normalen Gange der Einwirkung (3 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Glycerinsäure) entsteht eigentlich nur Dichlorpropionsäureäther, denn die zähe Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren dieses Aethers über 190° zurückbleibt, entspricht gewifs dem honigartigen Körper, den wir beim Eingiefsen von vorher erhitztem Chloranhydrid in Wasser beobachtet **) und in gewisser Hinsicht schon studirt haben. Diese zähe Flüssigkeit und der honigartige Körper deriviren beide

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 514.

**) Diese Annalen 167, 535.

von durch Erhitzen verändertem normalem Chloranhydrid. Ihre Menge wächst mit der Dauer des Erhitzens.

Der normale Gang der Reaction führt also zu einem normalen Producte, dessen Entstehung nach existirenden Analogieen erwartet werden konnte. Bei diesem normalen Gange entsteht aufser den oben genannten ätherischen Producten keines, welches zwischen 150 und 160°, wie der von Wichelhaus supponirte β-Chlorpropionsäureäther sieden sollte. Wir nennen diesen Gang der Reaction normal, weil dabei die ganze theoretisch nothwendige Menge des angewandten PCl_5 in Wirkung tritt, wobei ein nicht krystallinisches Chloranhydrid entsteht. Diefs geschieht unter besonderen Bedingungen, die darauf hinauslaufen, die störende Massenwirkung des entstehenden PCl_3O zu beseitigen. Falls diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so ist die Wirkung des PCl_5 eine unvollständige und es erscheinen Producte, die weniger Chlor enthalten als das normale Product. Zwischen diesen Producten haben wir keines gefunden, welches in seinen Eigenschaften dem Wichelhaus'schen β-Chlorpropionsäureäther entspräche. Wir haben auch aus Producten, die bei 150 bis 160° siedeten, durch Zersetzung mit Barythydrat und nachherige Extraction mit Aether eine krystallinische Säure gewonnen, die sich aber als Chloracrylsäure erwies. Diese Säure stammte von einer Beimischung von Dichlorpropionsäureäther, oder aber sie könnte auch möglicherweise aus einem Aether von der Zusammensetzung des Chlormilchsäureäthers entstehen.

Wir haben auch diese letzte Behandlung des Dichlorpropionsäureäthers oft ausgeführt und dabei einige Beobachtungen gemacht, die wir hier mittheilen wollen.

Zersetzt man die Lösung des Doppelsalzes durch Schwefelsäure und behandelt die Flüssigkeit mit Aether, so enthalten die ersten ätherischen Auszüge krystallinische Chloracrylsäure,

welche beim Verdunsten sich in Krystallaggregaten ausscheidet. Wenn man aber, anstatt die ersten Auszüge besonders zu verdunsten, alle Auszüge (nach möglichst vollständigem Ausziehen der Flüssigkeit) zusammengiefst und das Ganze verdunstet, so bekommt man keine krystallinische Chloracrylsäure. Man bekommt je nach Umständen zwei verschiedene Producte. Einmal schied ein solcher ätherischer Auszug, als er zur Hälfte verdampft war, eine schwere ölige Schicht aus. Diese Schicht erwies sich dann als unlöslich in Aether, löslich in Weingeist und in Wasser. Diese Substanz hatte alle Eigenschaften, welche die von uns erhaltene Dichlorpropionsäure besitzt. Wir konnten diese so ausgeschiedene Säure nicht weiter untersuchen, weil ihre wässerige Lösung sich bald beim Stehen in der Wärme zersetzt hat und zwar unter Abscheidung eines gelatinösen Körpers, unlöslich in Aether und Wasser. Einige andere Male bekamen wir nach dem Verdunsten der ätherischen Auszüge eine ölige Substanz, leicht löslich in Aether, Weingeist und Wasser. Diese Säure ist auch nicht weiter untersucht, wir vermuthen aber, dafs sie die Zusammensetzung der Chlormilchsäure hat. Alle diese Reactionen lassen sich aus der Zusammensetzung unseres Doppelsalzes erklären. Wenn man im Doppelsalze das Baryum eliminirt denkt, so hat man folgenden Complex :

$$C_3H_3ClO_2 + HCl + H_2O.$$

Durch Abspaltung von HCl und H_2O entsteht Chloracrylsäure; durch Abspaltung von H_2O entsteht Dichlorpropionsäure, durch Abspaltung von HCl entsteht die Säure von der Zusammensetzung der Chlormilchsäure :

$$(C_3H_3ClO_2 + HCl + H_2O) - (HCl + H_2O) = C_3H_3ClO_2.$$
$$(C_3H_3ClO_2 + HCl + H_2O) - H_2O = C_3H_4Cl_2O_2.$$
$$(C_3H_3ClO_2 + HCl + H_2O) - HCl = C_3H_5ClO_3.$$

Es müssen verschiedene Bedingungen existiren, unter welchen diese verschiedenen Reactionen vor sich gehen. Wenn

man die Lösung eines solchen Complexes mit Aether behandelt, so zieht der Aether zunächst hauptsächlich Chloracrylsäure aus und diese kann aus dem ersten Auszug krystallinisch erhalten werden. Nun aber bringen die folgenden Auszüge mehr und mehr HCl mit sich und wenn beide Körper in nöthiger Menge vorhanden sind, so vereinigen sie sich und bilden Dichlorpropionsäure. Da also die Existenz von Dichlorpropionsäure an die gleichzeitige Anwesenheit von Chloracrylsäure und Chlorwasserstoff gebunden ist, so haben wir versucht, Dichlorpropionsäure aus der Lösung des Doppelsalzes (indem in dieser Lösung alle erwähnten Bedingungen erfüllt sind) in Salzform abzuscheiden.

Wir sättigten daher die Lösung des Doppelsalzes, (aus welcher wir vorher mittelst Schwefelsäure das Baryum eliminirt haben) mit Bleioxyd. Die filtrirte klare Flüssigkeit wurde eingeengt und dann mit Weingeist versetzt. Es entstand ein amorpher Niederschlag des Bleisalzes, der alle Eigenschaften des von uns beschriebenen basischen Bleisalzes der Dichlorpropionsäure hatte.

0,313 Grm. dieses Salzes gaben uns 0,2942 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,200 Blei, was 64,2 pC. Blei ausmacht, anstatt 63,88 pC., welche die Formel $C_8H_8Cl_2PbO_2 + 2\,PbHO$ fordert.

Unsere Voraussetzung hat sich also bestätigt. Was die Entstehung von der Säure, welche die Zusammensetzung der Chlormilchsäure besitzen soll und die nach unseren Beobachtungen am häufigsten entsteht, anbelangt, so sind die Bedingungen dazu bei befolgter Methode der vollständigen Extraction am häufigsten erfüllt.

Die verschiedenen Umwandlungen, zu welchen der Complex ($C_3H_3ClO_2 + HCl + H_2O$) fähig ist, haben uns veranlafst, zur Darstellung der Chloracrylsäure nicht die Aetherextraction anzuwenden, sondern zu unserer Methode Zuflucht zu nehmen, welche darauf hinausläuft, Chlorwasserstoff mittelst Silber vollständig zu entfernen. Wir behandeln daher die

Lösung des Doppelsalzes zuerst mit schwefelsaurem Silberoxyd und bekommen auf diese Art die Lösung des freien Barytsalzes der Chloracrylsäure, aus welcher dann die Säure mittelst Verdunsten oder Aetherextraction gewonnen wird.

Wir ziehen aus unserer Untersuchung folgende Schlüsse:

Der normale Gang der Einwirkung von 3 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Glycerinsäure liefert ein nicht krystallinisches Chloranhydrid, das gemäfs existirenden Analogieen mit Wasser Dichlorpropionsäure und mit Alkohol Dichlorpropionsäureäther liefert.

Dieser Aether giebt nach der Art der Zersetzung und der Natur der dabei angewandten Basen Dichlorpropionsäure, Chloracrylsäure, oder auch eine Säure, die vielleicht die Zusammensetzung der Chlormilchsäure besitzt.

Von dem Schlufs auf die Identität der β-Chlorpropionsäure mit unserer Chloracrylsäure und auf die Nichtexistenz des β-Chlorpropionsäureäthers hielt uns vorläufig die Angabe von Wichelhaus *) von dem Uebergang des β-Chlorpropionsäureäthers in eine Säure mit den Eigenschaften der gewöhnlichen Bernsteinsäure ab. Die Angaben über die Eigenschaften dieser Säure sind sehr dürftig, da Wichelhaus eine sehr kleine Menge von der Säure besafs. Die angegebenen Eigenschaften können aber auch auf Fumarsäure bezogen werden, die auch schwerlöslich, schwer schmelzbar ist und als Kaliumsalz dieselbe Reaction mit Eisenchlorid wie gewöhnliche Bernsteinsäure giebt. Die Entstehung von Fumarsäure bei der von Wichelhaus angewandten Reaction aus Dichlorpropionsäureäther ist leicht möglich. In dieser Richtung sind bei uns Versuche im Gang.

Odessa, den 18/30. September 1873.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1867, 247.

Beiträge zur Kenntnifs der Citronsäure;

von *Hermann Kämmerer*.

(Eingelaufen den 6. October 1873.)

II.

Die folgenden Mittheilungen sind theils als Ergänzung, theils als Fortsetzung meiner früher veröffentlichten Untersuchungen über die Citrate *) zu betrachten, welche keineswegs, wie von einer Seite behauptet wurde, in der offenbaren Absicht unternommen waren, *um unseren neuesten Theorieen conforme Thatsachen aufzufinden*; sie führten im Gegentheile zur Auffindung von Reactionen und Substanzen, die mit unserer jetzigen sehr unvollkommenen Erklärungsweise der Basicität der Säuren geradezu unvereinbar sind, oder durch die verschwommenen Vorstellungen von der *„molecularen Bindung“* dès Krystallwassers eine Erklärung nicht zu finden vermögen und deshalb nothwendig zu einer Erweiterung der darauf bezüglichen Theorieen in dem Sinne drängen, wie sie von Erlenmeyer bereits vor einiger Zeit für die verschieden starke Bindung einzelner Krystallwassermolecule in Salzen erfolgreich versucht wurde.

Weit weniger wäre aber die ältere Theorie von Berzelius zur Erklärung einiger der mitzutheilenden Reactionen, oder wäre dessen Citronsäureformel zur Darstellung der Zusammensetzung einiger der neu aufgefundenen Citrate brauchbar, während dafür gerade keine Formel geeigneter scheint, als die durch v. Liebig aufgestellte. Eine ernstliche Widerlegung der neuerdings gegen diese Formel vorgebrachten, übrigens schon sehr alten Einwendungen, erschien um so

---

*) Diese Annalen **148**, 249 ff.

weniger geboten, als sie bei allen competenten Fachgenossen auch nicht den leisesten Zweifel zu erregen vermochten.

Die nachstehend mitgetheilten Resultate erweisen einen ungeahnten Reichthum von Combinationen der Citrate, und eine überraschend grofse Neigung derselben zur Varietätenbildung, ohne dafs die Reihe dieser Körper als abgeschlossen gelten darf; denn es werden die Untersuchungen der Doppelsalze von Metallen der Magnesiumgruppe und denen der Alkalien und der Sesquioxydsalze noch weitere Funde bringen, und es soll in einer späteren Mittheilung über diese berichtet werden.

Alkalimetallsalze. — Alle Versuche, die gemischten Citrate $Ka_2NaC_6H_5O_7$ und $KaNa_2C_6H_5O_7$ durch Sättigen von Citronsäure mit den Carbonaten dieser Salze nach den theoretischen Gewichtsverhältnissen und freiwillige Verdunstung der Lösungen zu erhalten, sind gescheitert. Es krystallisirte stets das Natriumsalz $2\,Na_3C_6H_5O_7 . 11\,H_2O$ aus, während das zerfliefsliche Kaliumsalz $Ka_3C_6H_5O_7$ in Lösung blieb.

Citronsäure und Baryum. — Löst man $2\,Na_3 . C_6H_5O_7$ und $3\,Ba(C_2H_3O_2)_2$ in so viel Wasser auf, dafs auf je 1 Grm. $Ba(C_2H_3O_2)_2$ 150 Grm. Wasser kommen, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur und ruhigem Stehen erst nach 2 Tagen ein Niederschlag, der sich noch weitere 4 Tage hindurch vermehrt. Unter dem Mikroscope erscheint er aus *kurzen dicken Prismen* bestehend, durch die Analyse erwies er sich als gleich zusammengesetzt mit dem in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirenden Salze $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 . 5\,H_2O$.

		pC. Ba	
Grm. Substanz	Grm. $BaCO_3$	Gefunden	Berechnet
0,3427	0,2276	46,19	46,56.

Freie Citronsäure bildet mit essigsaurem Baryum bei gleicher Verdünnung der wässerigen Lösung erst nach längerer Zeit einen unter dem Mikroscop *amorph* erscheinenden Niederschlag, der sich als eine neue Varietät des von mir

auf andere Weise so schön krystallisirt erhaltenen Salzes $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 . 7 H_2O$ erwies.

	Grm. Substanz	Grm. H_2O bei 210°	Grm. $BaCO_3$
1.	0,3347	—	0,2306
2.	0,2925	0,0214	0,2025.

	pC. Ba		pC. H_2O	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
1.	47,92	48,23	—	7,39
2.	48,16	—	7,32	—

Digerirt man die verschiedenen Baryumsalze mit wässerigem Ammoniak auf dem Wasserbade, so gehen sie insgesammt in das Salz $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 . 7 H_2O$ über, das auf diese Weise erhalten unter dem Mikroscope in zwar sehr kleinen, aber aufserordentlich wohlausgebildeten Krystallen erscheint *).

Citronsäure und Strontium. — Löst man je 2 Grm. $Na_3C_6H_5O_7$ und 3 Grm. $Sr(C_2H_3O_2)_2$ in 500 Grm. Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf, so entsteht nach 24 Stunden eine Ausscheidung, die sich noch mehrere Tage hindurch vermehrt und auf dem Boden des Gefäfses als lockere Klümpchen oder Haufwerk seideglänzender, mikroscopischer Nadeln ansammelt. Dieses Salz ist eine neue Varietät des von Heldt entdeckten dreimetallischen amorphen Salzes, in den schönen Krystallformen des von mir beschriebenen, analog zusammengesetzten Baryumsalzes.

Grm. Substanz	Grm. H_2O bei 210°	pC. H_2O	$SrSO_4$	pC. Sr
0,2637	0,0342	12,97	0,1965	35,51.

	Die Formel $Sr_3(C_6H_5O_7)_2 . 5 H_2O$ verlangt	Gefunden
Sr	35,96	35,51
H_2O	12,31	12,97.

---

*) Bezüglich der Krystallform siehe Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie 8, 299.

Durch Digestion des dreimetallischen Strontiumsalzes mit wässerigem Ammoniak habe ich nur das ursprüngliche Salz wieder erhalten können.

Citronsäure und Calcium. — Während frisch gefälltes citronsaures Calcium unter dem Mikroscope nur undeutliche Formen zeigt, wird es durch Auflösen in Essigsäure und Verdunsten der Lösung, oder auch durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbade in wohlausgebildeten feinen mikroscopischen Nadeln von derselben Zusammensetzung wie das ursprüngliche Salz $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 . 4 H_2O$ erhalten. In wässerigem Ammoniak ist es löslich, fällt aber bei längerem Digeriren dieser Lösung auf dem Wasserbade wieder mikrokrystallinisch und von unveränderter Zusammensetzung aus.

Vermischt man mäfsig concentrirte Lösungen von citronsaurem Natrium und salpetersaurem Calcium, so entsteht in der Wärme der Niederschlag nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit. Digerirt man ihn mit überschüssigem salpetersaurem Calcium, so wird er bald krystallinisch. Unter dem Mikroscope gewahrt man dann stark glasglänzende Prismen neben schlecht ausgebildeten Krystallen von fast runder Form.

1. Aus essigsaurer Lösung krystallisirtes Salz.

0,2932 Grm. Substanz gaben 0,0863 CaO = 21,02 pC. Ca.

2. Aus $Na_3\overline{Ci}$ und $Ca(NO_3)_2$ erhaltenes Salz.

0,2827 Grm. Substanz gaben 0,0826 CaO = 20,86 pC. Ca.

Die Formel $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 . 4 H_2O$ verlangt 21,05 pC. Ca.

Löst man 1 Th. essigsaures Calcium in 300 Th. Wasser auf und fügt die Hälfte der Menge citronsauren Natriums zu der Lösung, die nothwendig wäre, um das dreimetallische Calciumsalz zu bilden, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur erst nach mehreren Tagen ein Niederschlag von fast schleimigem Ansehen, der sich jedoch unter dem Mikroscope als aus sehr egalen kurzen Prismen bestehend erweist, die ganz

verschieden von den Formen des Salzes $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 . 4\,H_2O$ sind. Die nachfolgenden Bestimmungen mit lufttrockener Substanz zeigen, dafs dieses Salz in der That ein neues ist, dessen Zusammensetzung die Formel $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 . 7\,H_2O$ ausdrückt, und analog derjenigen des gewöhnlichen, amorph erscheinenden Baryumsalzes ist, das bis jetzt noch nicht in erkennbar krystallinischem Zustande erhalten wurde.

	Grm. Substanz	Grm. H_2O bei 210°	pC. H_2O	Grm. CaO	pC. Ca
1.	0,3731	—	—	0,1001	19,16
2.	0,2257	0,0419	18,57	0,0607	19,21
3.	0,3500	0,0616	17,60	0,0942	19,23

	Berechnet für $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 . 7\,H_2O$		Gefunden 1.	2.	3.
Ca_3	120	19,35	19,16	19,21	19,23
$(C_6H_5O_7)_2$	378	60,33	—	—	—
$7\,H_2O$	126	20,32	18,57	—	17,60
	624.				

Für das sub 3 bei 210° getrocknete Salz ergiebt sich den obigen Bestimmungen zu Folge der Calciumgehalt = 23,33 pC. Der des wasserfreien Salzes ist = 24,10 pC., der des Salzes $Ca_3(C_6H_6O_7)_2 . H_2O$ = 23,27 pC., also gleich dem des bei 210° getrockneten Salzes.

Es repräsentirt sohin dieses durch Erhitzen auf 210° erhaltene Salz eine neue Combination von obiger Formel.

Ueber Schwefelsäure verloren 0,7367 Grm. des lufttrockenen Salzes 0,0967 = 13,12 pC. H_2O, entsprechend 4 Mol., die 13,14 pC. H_2O verlangen.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist natürlich luftbeständig und mufs ebenfalls als eine neue Combination von der Zusammensetzung $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 . 3\,H_2O$ betrachtet werden.

Es mag hier Erwähnung finden, dafs das früher allein gekannte Salz $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 . 4\,H_2O$ sein Krystallwasser schon bei 200° leicht und vollständig verliert, das Krystallwasser in beiden Salzen somit ungleich fest gebunden ist.

Citronsäure und Magnesium. — Löst man essigsaures Magnesium und Citronsäure in passenden Verhältnissen in Wasser auf und versetzt nach dem Vermischen der Lösungen mit Alkohol, so entsteht eine zähflüssige Ausscheidung, die nach mehrtägigem Stehen in der Flüssigkeit zu einer festen Krystallrinde erstarrt und sich alsdann leicht pulverisiren und mit Alkohol auswaschen läfst. Beim Erhitzen schmilzt dieses Salz zunächst in seinem Krystallwasser, nach lange fortgesetztem Erhitzen bleibt eine weifse blasige Masse zurück.

	Grm. Substanz	Grm. H_2O bei 210°	pC. H_2O	Grm. MgO	pC. Mg
1.	0,3837	—	—	0,0677	10,59
2.	0,3256	0,1141	35,04	0,0577	10,64

Diesen Zahlen entspricht am besten die Formel des zuerst von Heldt dargestellten Salzes.

	Berechnet für $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 . 14 H_2O$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
Mg	10,26	10,59	10,64
H_2O	35,90	—	35,04.

Die Differenzen zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen mögen von einem Krystallwasserverluste, den das Salz durch das lange fortgesetzte Auswaschen mit Alkohol erlitten, oder von einer Beimengung eines Zersetzungsproductes, des sogleich zu beschreibenden neuen Salzes, herrühren.

Wenn man die wässerige Lösung des auf eben beschriebene Weise erhaltenen, auch in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Salzes einige Zeit auf dem Dampfbade erhitzt, so entsteht alsbald ein mikrokrystallinischer Niederschlag (an zwei Ecken abgestumpfte Säulen), der in Wasser völlig unlöslich ist. Die überstehende Flüssigkeit zeigt nach seiner Entstehung stets eine schwach saure Reaction. Dieses unlösliche Salz erhält man nur aus dem zähflüssigen Salze; war die Fällung aus Mangel an Wasser oder einer anderen Ursache pulverig geworden, so erhält man daraus das neue Salz nicht,

Löst man 1 Mol. $Na_3C_6H_5O_7$ und $2^1/_2$ Mol. $Mg(C_2H_3O_2)_2$ in Wasser auf und dampft die Lösung ein, so nimmt sie bald eine saure Reaction und den Geruch der freien Essigsäure an, und es wird zuletzt eine zähe Masse erhalten, die sich in kaltem Wasser wieder sehr leicht auflöst, in dieser Lösung aber eine stark alkalische Reaction zeigt. Alkohol fällt aus dieser Lösung ebenfalls eine zähflüssige Masse, die der auf oben beschriebene Weise erhaltenen völlig gleicht. Aus ihrer wässerigen Lösung wird durch Erhitzen im bedeckten Gefäſse auf dem Dampfbade derselbe unlösliche mikrokrystallinische Niederschlag, aus concentrisch gruppirten dicken Prismen bestehend, wie der oben beschriebene erhalten.

		Grm. Substanz	Grm. H_2O bei 210°	pC. H_2O	MgO	pC. Mg
I. Salz aus $C_6H_8O_7$ und $Mg(C_2H_3O_2)_2$	1.	0,2273	0,0327	14,38	0,0682	16,68
	2.	0,2742	0,0413	15,06	0,0744	16,29
II. Salz aus $Na_3\overline{Ci}$ u. $2^1/_2$ $Mg(C_2H_3O_2)_2$	3.	0,3370	—	—	0,0921	16,39

Diese Zahlen ergeben für die Zusammensetzung dieses Salzes die Formel :

$$4Mg_2(C_6H_4O_7)_4 + Mg_3H_2(C_6H_4O_7)_2 + 13H_2O = Mg_{11}H_2(C_6H_4O_7)_6 . 13H_2O.$$

	Berechnet für $Mg_{11}H_2(C_6H_4O_7)_6 . 13H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
Mg_{11}	264	16,22	16,68	16,29	16,39
H_2	2	—	—	—	—
$(C_6H_4O_7)_6$	1128	—	—	—	—
$13H_2O$	234	14,37	14,38	15,06	—
	1628.				

Erhitzt man dreimetallisches Magnesiumsalz mit wässerigem Ammoniak, so wird es vollständig gelöst. Beim Einengen dieser Lösung auf dem Dampfbade erhält man zuerst eine krystallinische Ausscheidung des Salzes $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 . 9H_2O$.

Das Filtrat liefert bei weiterer Concentration ein ammoniakfreies lösliches basisches Salz, dessen Analyse folgende Zahlenwerthe ergab.

	Grm. Substanz	Grm. H_2O	pC. H_2O	Grm. MgO	pC. Mg
1.	0,3750	—	—	0,0981	15,70
2.	0,4200	0,0203	4,83	0,1113	15,90.

Hieraus ergiebt sich die Formel :

$$2\,Mg_3H_2(C_6H_4O_7)_2 + Mg_2(C_6H_4O_7) + 3\,H_2O = Mg_8H_4(C_6H_4O_7)_5 \,.\, 3\,H_2O.$$

	Die Formel $Mg_8H_4(C_6H_4O_7)_5 \,.\, 3\,H_2O$ verlangt		Gefunden I.	Gefunden II.
Mg_8	192	16,14	15,70	15,90
$(C_6H_4O_7)_5$	940	—	—	—
H_4	4	—	—	—
$3\,H_2O$	54	4,54	—	4,83
	1190.			

Citronsäure und Zink. — Wenn man zur Darstellung des dreimetallischen Zinksalzes citronsaures Natrium und Zinksulfat in den von der Theorie geforderten Verhältnissen auflöst, die Lösung zur Trockne eindampft und den Rückstand mit H_2O auslaugt, so erhält man niemals eine auch nur annähernd der Rechnung entsprechende Menge des gewünschten Salzes. Die löslichen Theile des Abdampfungsrückstandes reagiren stark sauer; nach dem Neutralisiren ihrer Lösung mit KaHO erhält man einen amorphen schleimigen Niederschlag, der offenbar identisch mit dem aus Citronsäure und essigsaurem Zink erhaltenen Salze ist und mehr als 3 Zn enthält. Seine Entstehung findet neben gleichzeitiger Bildung von freier Schwefelsäure, resp. saurem schwefelsaurem Natrium Statt, und es lassen sich die beiden coincidirenden Processe durch die beiden nachstehenden Formelgleichungen symbolisiren :

1. $2\,Na_3H \,.\, C_6H_4O_7 + 3\,ZnSO_4 = Zn_3H_2(C_6H_4O_7)_2 + 3\,Na_2SO_4.$
2. $Na_3H \,.\, C_6H_4O_7 + 2\,ZnSO_4 = Zn_2 \,.\, C_6H_4O_7 + Na_2SO_4 + NaHSO_4.$

Dasselbe basische Salz erhält man durch Auflösen des dreimetallischen Salzes in wässerigem Ammoniak und Eindunsten der Lösung. Es verwandelt sich durch längere Berührung mit Essigsäure allmälig in das krystallinische dreimetallische Salz.

Aus allen Zinksalzen der Citronsäure wird das Zn durch Na_2CO_3 auch bei längerem Erwärmen nur ganz unvollständig gefällt.

Citronsäure und Cadmium. — Löst man dreimetallisches citronsaures Cadmium in verdünnter Ammoniakflüssigkeit auf und engt auf dem Dampfbade bis zu einem kleinen Volum ein, so scheiden sich zunächst krystallinische Rinden eines ammoniumhaltigen Cadmiumsalzes aus, die sich durch wiederholtes Uebergiefsen mit Wasser und Abdampfen unter Verlust ihres ganzen Ammoniakgehaltes in einen voluminösen Brei mikroscopischer seideglänzender Nadeln von concentrischer Gruppirung verwandeln. In Wasser ist dieses Salz schwer, aber merklich löslich. Zum Zwecke der Analyse wurde es auf einer Glasplatte an der Luft getrocknet. Die Cadmiumbestimmungen wurden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt.

	Grm. Substanz	Grm. H_2O bei 210°	pC. H_2O	Grm. CdO	pC. Cd	pC. Cd für wasserleeres Salz
1.	0,5360	0,0767	14,31	—	—	—
2.	0,5529	0,0804	14,54	—	—	—
3.	0,3771	—	—	0,1923	44,63	52,06
4.	0,6646	—	—	0,3378	44,40	51,60.

Diesen Zahlen zufolge ist das neue Salz als eine Combination von 3 Mol. des viermetallischen mit 1 Mol. des dreimetallischen Salzes anzusprechen :

$$3\,Cd_2 . C_6H_4O_7 + Cd_3H_2(C_6H_4O_7)_2 + 18\,H_2O = Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 . 18\,H_2O.$$

	Berechnet		Gefunden 1.	2.	3.	4.
Cd_9	1008	44,31	—	—	44,63	44,40
H_2	2	—	—	—	—	—
$(C_6H_4O_7)_5$	940	—	—	—	—	—
18 H_2O	324	14,24	14,31	14,54	—	—
	2274.					

Die Formel des wasserleeren Salzes $Cd_9H_2(C_6H_5O_7)_5$ verlangt 51,68 pC. Cd; gefunden wurden 52,06 und 51,60 pC.

Höchst wahrscheinlich ist das in meiner ersten Mittheilung erwähnte nadelförmig krystallisirte Salz, das aus Mutterlaugen erhalten war, die $CdSO_4$ und $Na_3H . C_6H_4O_7$ enthielten, mit diesem Salze identisch, und demnach die Umsetzung dieser beiden Salze analog der von Magnesiumsulfat und Zinksulfat mit citronsaurem Natrium.

Aus den Mutterlaugen und Waschwassern des neuen Salzes erhielt ich beim Einengen mikroscopische, prismatische Krystalle, die im lufttrockenen Zustande nachfolgende analytische Daten ergaben:

	Grm. Substanz	Grm. H_2O bei 210°	pC. H_2O	Grm. CdO	pC. Cd	pC. Cd für Salz bei 210°
1.	0,3538	0,0713	20,15	—	—	—
2.	0,5171	—	—	0,2447	41,40	51,86
3.	0,6111	—	—	0,2866	41,04	51,40

Dieses Salz ist danach eine andere Krystallwassercombination des vorigen und zwar diejenige mit 27 Mol. H_2O von der Formel $Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 . 27 H_2O$. Im wasserfreien Zustande bei 210° stimmen die gefundenen Procentzahlen für Cd mit denen des vorher beschriebenen Salzes vollkommen überein. (Gefunden 51,86 und 51,40 pC., Berechnet 51,68 pC.)

	Berechnet für $Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 . 27H_2O$	Gefunden 1.	2.	3.
Cd	41,36	—	41,40	41,04
H_2O	19,95	20,15	—	—

Eisen und Citronsäure. — Die Eisencitrate sind zwar schon mehrfach untersucht worden, aber trotz ihrer mannigfachen Verwendungen kennt man dieselben bis heute fast gar nicht.

Ein zweimetallisches Ferrocitrat erhält man durch Kochen von wässeriger Citronsäurelösung mit dünnem Klaviersaitendraht oder Ferrum reductum in einem mit Caoutchoucventil versehenen Kolben als schweres weifses Krystallpulver, mikroscopische rhombische Tafeln. Durch Pressen zwischen Fliefs-

papier wird es leicht von der anhängenden, sich rasch bräunenden Mutterlauge befreit und behält dann im lufttrockenen Zustande seine rein weifse Farbe bei. In Wasser, Essigsäure und Citronsäure ist es fast völlig unlöslich.

		Grm. Substanz	Grm. Fe_2O_3	pC. Fe	Grm. H_2O	pC. H_2O
I. Aus Ferrum reductum dargestelltes Salz	1.	0,4078	0,1247	21,40	—	—
	2.	0,7403	0,2264	21,41	0,0054	0,73
II. Salz aus englischem Klaviersaitendraht	3.	0,5535	0,1669	21,11	—	—

Ueber Schwefelsäure hatte das lufttrockene Salz nach 3 Tagen nicht an Gewicht verloren. Die gefundenen Zahlenwerthe führen zu der Formel $FeH_2 . C_6H_4O_7 . H_2O$, die der des Heldt'schen Manganoxydulsalzes analog ist.

	Berechnet für $FeH_2 . C_6H_4O_7 . H_2O$		Gefunden 1.	2.	3.
Fe	56	21,21	21,40	21,41	21,11
$H_2C_6H_4O_7$	190	78,10	—	—	—
H_2O	18	0,69	—	0,73	—
	264	100,00.			

Versetzt man eine wässerige Lösung von essigsaurem Eisenoxyd mit Citronsäure und fügt dann Alkohol zu, so entsteht ein hellgelber Niederschlag von citronsaurem Eisenoxyd, der leicht in Wasser löslich, aber nicht zerfliefslich ist.

Lufttrocken enthielt dieses Salz 20,51, 20,69, 20,04 und 20,00 pC. Fe.

Ich werde bei Beschreibung der Salze der Sesquioxyde darauf zurückkommen.

Citronsäure und Kupfer. — Behandelt man kohlensaures Kupfer mit kalter wässeriger Citronsäurelösung, filtrirt von dem Ueberschusse ab und versetzt das Filtrat mit Alkohol, so entsteht ein schwach grünlichblau gefärbter voluminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen durch Pressen zwischen Fliefspapier in Wasser noch vollkommen löslich ist. Erhitzt man das trockene Salz, so wird es bei 100° grün, bei 160° ist es in aconitsaures Salz übergegangen und zersetzt sich dann bei

längerem Erhitzen rasch. Auch zersetzt sich das Salz in der alkoholischen Flüssigkeit, in der es erhalten wird, nach längerer Zeit allmälig. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung scheidet sich sogleich alles Kupfer in Form des bekannten viermetallischen Salzes ab, während die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig farblos wird und stark sauer reagirt.

	Grm. Substanz	Grm. H_2O bei 140°	pC. H_2O bei 140°	Grm. H_2O bei 160°	pC. H_2O bei 160°	Grm. CuO	pC. Cu
1.	0,2959	0,0713	24,04	0,0838	28,32	0,1019	27,49
2.	0,2787	—	—	—	—	0,0966	27,68

Diesen Zahlen entspricht die Formel :

$$Cu_3H_3(C_6H_4O_7)_3 + Cu_3(C_6H_4O_7) + 15\,H_2O = Cu_5H_3\,.\,\overline{Ci}_3\,.\,15\,H_2O.$$

	Berechnet für $Cu_5H_3(C_6H_4C_7)_3\,.\,15\,H_2O$		Gefunden 1.	Gefunden 3.
Cu_5	317	27,50	27,49	27,68
$C_{18}H_{14}O_{21}$	566	49,08	—	—
$15\,H_2O$	270	23,42	24,04	—
	1153	100,00.		

Um in aconitsaures Salz überzugehen mufs das Salz einen Wasserverlust von 28,09 pC. erleiden; gefunden wurden 28,32 pC. Der Rückstand erwies sich bei der Prüfung mit essigsaurem Baryum als völlig frei von Citronsäure, das Baryumsalz blieb, wie das aconitsaure Baryum, völlig amorph.

Dieses neue Salz besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich in verschlossenen Gefäfsen selbst im völlig trockenen Zustande allmälig zu zersetzen, indem es seine Farbe verändert, und in viermetallisches Salz, freie Citronsäure und Wasser zerfällt :

$$\begin{cases} 1.\ Cu_5H_3\overline{Ci}_3\,.\,15\,H_2O = 2\,Cu_2\overline{Ci}\,.\,5\,H_2O + CuH_2\overline{Ci} + 10\,H_2O. \\ 2.\ 2\,CuH_2\overline{Ci} + 10\,H_2O = Cu_2\overline{Ci}\,.\,5\,H_2O + H_4\overline{Ci} + 5\,H_2O. \end{cases}$$

Es ist unmöglich, ein Präparat dieses Salzes längere Zeit aufzubewahren; man findet es stets nach einigen Wochen total verändert und vom ausgeschiedenen Wasser benäfst.

Erhitzt man 1 Mol. Citronsäure mit 2 Mol. $CuSO_4$ in sehr starker Verdünnung, so scheidet sich sehr bald eine beträchtliche Quantität des viermetallischen citronsauren Kupfers aus. Filtrirt man den entstandenen Niederschlag ab, wenn die Flüssigkeit stark zu stofsen anfängt und erhitzt das Filtrat abermals, so erhält man eine neue ansehnliche Fällung. Dieser Versuch kann mit gleichem Erfolge noch einige Male wiederholt werden, und es findet dabei wahrscheinlich die durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückte Reaction Statt :

$$H_4C_6H_4O_7 + 4\,CuSO_4 = Cu_4C_6H_4O_7 + H_4Cu_2(SO_4)_4.$$

Ich glaube, dafs diese Entstehungsweise des viermetallischen Salzes aus schwefelsaurer Lösung als eine weitere Stütze der von mir ausgesprochenen Ansicht über die Constitution dieses Salzes gelten darf.

Aus der ammoniakalischen Lösung des viermetallischen Salzes erhält man durch Eindampfen blaue, leicht lösliche krystallinische Rinden, deren wässerige Lösung beim Erhitzen rasch Ammoniak verliert und viermetallisches Salz regenerirt.

Citronsäure und Blei. — In meiner ersten Mittheilung habe ich ein neues Bleisalz der Citronsäure $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 . 3\,H_2O$ beschrieben, das durch Digestion der Fällung von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $Na_3(C_6H_5O_7)$ mit H_2O oder Essigsäure erhalten war. Rascher als auf diesem Wege und in gröfseren glasglänzenden Krystallen erhält man dieses Salz durch Fällen von citronsaurem Natrium mit einem grofsen Ueberschusse von salpetersaurem Blei. Erhitzt man den in der Kälte entstandenen Niederschlag in der Fällungsflüssigkeit, so schmilzt er zu einer weichen zusammenklumpenden Masse, ähnlich wie äpfelsaures Blei, und zerfällt nach längerem Erhitzen in eine Masse schön glänzender Krystalle von der oben angegebenen Zusammensetzung.

0,7968 Grm. Substanz gaben 0,5071 PbO = 59,10 pC. Pb.

Die Formel verlangt 58,96 pC. Pb.

Erhitzt man das krystallinische dreimetallische Salz in einem mit Caoutchoucventil verschlossenen Kolben längere Zeit mit Ammoniak, so geht es in ein amorphes Salz über, dessen Zusammensetzung ich aus Proben zweier verschiedenen Darstellungen in guter Uebereinstimmung der Formel $Pb_2(C_6H_4O_7) . 2 H_2O$ entsprechend fand, während Berzelius durch Erhitzen eines (unreinen) dreimetallischen Salzes mit Ammoniak ein viermetallisches Salz gewonnen hatte, das 1 Mol. H_2O weniger enthielt.

	Grm. Substanz	Verlust bei 130°	pC. H_2O	Grm. PbO	pC. Pb	
1.	0,4019	0,0211	5,25	0,2805	64,92	Erste Darstellung
2.	0,4910	0,0248	5,05	0,3434	64,94	Zweite Darstellung.
3.	0,6784	0,0405	5,97	0,4752	65,04	

	$Pb_2(C_6H_4O_7) . 2 H_2O$		Gefunden 1.	2.	3.
Pb_2	414,8	64,92	64,92	64,94	65,04
$C_6H_4O_7$	188	29,44	—	—	—
$2 H_2O$	36	5,64	5,25	5,05	5,97
	638,8	100,00.			

Das bei 130° getrocknete wasserfreie Salz wurde mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt und das Ammoniumsalz mittelst Baryumacetat in das charakteristische Baryumsalz übergeführt. Die mikroscopische Untersuchung des letzteren erwies die völlige Reinheit desselben und die Abwesenheit jeder Spur von aconitsaurem Salz. Es kann daher das zweite Bleiatom in dem viermetallischen Bleisalze nur in der Weise gebunden sein, dafs es die Stelle von zwei Wasserstoffatomen einnimmt. Die Möglichkeit der Anlagerung von Bleioxydhydrat ist in diesem Falle gänzlich ausgeschlossen. Ein Versuch, durch Einwirkung von Jodäthyl auf das wasserleere Salz ein vierbasisches citronsaures Aethyl darzustellen, scheiterte an der Schwierigkeit der Umsetzung, die nicht ohne reichliche Kohlensäurebildung im geschlossenen Rohre bewirkt werden konnte.

Rochleder's Isocitronsäure. — Rochleder hat in dem Anzeiger der Wiener Academie *) mitgetheilt, dafs Citronsäure durch Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung zum Theil in eine Isomerie übergehe, deren Bleisalz nach der Fällung der Citronsäure mit neutralem Bleiacetat aus den Filtraten mittelst basisch essigsaurem Blei und aus diesem die freie Säure durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen auf dem Wasserbade in strahlig vereinigten Prismen erhalten werden soll. Ich habe die Darstellung dieser Isomerie nach der Vorschrift Rochleder's wiederholt versucht, und stets, wenn das citronsaure Blei nicht lange genug erhitzt und krystallinisch geworden war, im Filtrate dieses Salzes mit basischem Bleiacetat eine Fällung und aus dieser eine strahlig krystallinische Säure erhalten, welche aber mit überschüssigem essigsaurem Baryum digerirt nur vorzüglich ausgebildete Krystalle des Salzes $Ba_6\overline{Ci}_4 . 7 H_2O$ lieferte. Auch andere Reagentien gaben ausschliefslich Salze der gewöhnlichen Citronsäure. Aufserdem habe ich oftmals Citronsäure in concentrisch gruppirten Prismen aus ihren Lösungen auf dem Wasserbade erhalten. Nach der Fällung der Citronsäure mittelst salpetersaurem Blei und Digeriren des Niederschlages, bis er in die krystallinische Combination $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 . 3 H_2O$ übergegangen ist, erhält man in den Filtraten keinen Niederschlag durch basisch essigsaures Blei. *Es kann danach mit Bestimmtheit angenommen werden, dafs eine Isomerie der Citronsäure auf dem von Rochleder angegebenen Wege nicht entsteht.*

Industrieschule in Nürnberg, October 1873.

---

*) Auch Journal für praktische Chemie **106**, 320.

Notiz über citraconsaures Baryum;

von *Demselben.*

Versetzt man neutrales citraconsaures Ammonium mit essigsaurem Baryum, so entsteht bei nicht allzu starker Verdünnung sofort ein weifser, in der Kälte amorpher Niederschlag, der bei längerem Erwärmen in mikroscopische, anscheinend rhombische Tafeln übergeht.

Durch Vermischen der wässerigen Lösungen von Citraconsäure und essigsaurem Baryum erhält man in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen entsteht dasselbe Salz, wie im ersten Falle, auch dann, wenn die Essigsäure sich nicht verflüchtigen kann. Das einmal krystallinisch gewordene Salz ist in Wasser geradezu unlöslich, und es können sich deshalb ältere Angaben über die Löslichkeit nur auf amorphes Salz beziehen. Die krystallinische Varietät entspricht der Formel $2\,Ba\,.\,(C_5H_4O_4)\,.\,5\,H_2O$.

Die mit I. bezeichneten Zahlen beziehen sich auf ein Präparat, das aus citraconsaurem Ammonium und essigsaurem Baryum, die mit II. bezeichneten auf ein Salz, das aus Citraconsäure und essigsaurem Baryum dargestellt war, die mit a und b unterschiedenen Zahlen beziehen sich auf Salze von verschiedenen Darstellungen.

		Grm. Substanz	Grm. H_2O bei 200°	pC. H_2O	Grm. $BaCO_3$	pC. Ba
I. a.	1.	0,3193	0,0461	14,44	0,2031	44,24
I. a.	2.	0,2641	—	—	0,1673	44,06
I. b.	3.	0,4364	0,0634	14,53	0,2760	43,98
II.	4.	0,3283	—	—	0,2084	44,15

	Berechnet für $2\,BaC_5H_4O_4\,.\,5\,H_2O$		Gefunden 1.	2.	3.	4.
Ba_2	274	44,19	44,24	44,06	43,98	44,15
$2\,C_5H_4O_4$	256	41,29	—	—	—	—
$5\,H_2O$	90	14,52	14,44	—	14,53	—
	620	100,00.				

Dieser Untersuchung zufolge besitzen citraconsaures Calcium und citraconsaures Baryum eine analoge Zusammensetzung *), resp. eine gleiche Anzahl von Krystallwassermoleculen.

Theorie der Dissociation;

von *A. Horstmann.*

(Eingelaufen den 11. October 1873.)

(Hierzu Tafel II. und III.)

Das Charakteristische der Dissociationserscheinungen besteht darin, dafs eine Reaction, bei welcher die Wärme die chemischen Kräfte zu überwinden hat, sich nur über *einen Theil* einer Masse erstreckt, obgleich diese in *allen Theilen allen Einflüssen gleichmäfsig* unterworfen ist. Ueber jenen Theil hinaus behalten die chemischen Kräfte, unter deren Wirkung allein sich die Reaction im entgegengesetzten Sinne vollziehen kann, die Oberhand. Es giebt daher bei solchen Reactionen einen Grenzzustand, welchem sich das betreffende Molecularsystem nähert, wie auch sein Anfangszustand gewesen sein mag, und wenn derselbe erreicht ist, können weder durch die Wärme noch durch die chemischen Kräfte weitere Veränderungen hervorgebracht werden, *so lange die äufseren Umstände dieselben bleiben.*

Der Grad der Dissociation d. h. die Gröfse des Theiles, über welchen sich die Reaction bei dem Grenzzustand erstreckt, hängt von diesen äufseren Umständen ab, namentlich von der Temperatur, von Druck und Volum, den relativen Mengen

---

*) Vgl. diese Annalen **148**, 325.

der reagirenden Körper u. s. w., und zwar sind diese verschiedenen Factoren von verschiedenem Einflufs je nach der Natur und dem Aggregatzustand der betreffenden Stoffe.

Eine vollständige Theorie der Dissociation hätte zu erklären, wie überhaupt ein solcher Gleichgewichtszustand vor vollendeter Reaction möglich ist und welche Umstände im einzelnen Falle den Grad der Dissociation beeinflussen können. Die Grundzüge einer solchen Theorie glaube ich im Folgenden darlegen zu können.

W. Thomson hat zuerst auf eine Consequenz aus den Lehren der mechanischen Wärmetheorie aufmerksam gemacht *), nach welcher die ganze Welt durch die Gesammtheit aller Naturprocesse fortwährend einem Grenzzustande zugeführt wird, bei welchem, wenn er erreicht, jede weitere Veränderung unmöglich ist. Ruhe und Tod herrschen dann überall, das Ende der Welt ist gekommen.

Clausius **) hat diese Folgerung in eine mathematische Form zu bringen gewufst, indem er eine Gröfse bildete, die Entropie, welche bei *allen Veränderungen* in der Natur stets *vergröfsert* wird, die aber durch keine bekannte Naturkraft *kleiner* gemacht werden kann. Der Grenzzustand ist daher erreicht, wenn die *Entropie der Welt so grofs als möglich geworden ist.* Es können dann nur noch solche Vorgänge stattfinden bei welchen die Entropie constant bleibt, z. B. stationäre Bewegungen, wie wir sie den kleinsten Theilchen eines Körpers von constanter Temperatur zuschreiben.

Bei den Dissociationserscheinungen ist nach meiner Ansicht die Ursache des Grenzzustandes dieselbe, er tritt ein, wenn die Entropie so grofs geworden, als es *durch die in Betracht kommenden Veränderungen möglich ist.* Unser

*) Phil. Mag. [4], 4, 304.

**) Abhandlungensammlung II, 34.

Problem ist daher gelöst, wenn man weifs, durch welche Umstände und in welcher Weise die Entropie bei den betreffenden Vorgängen verändert wird.

Verfolgen wir die Entwickelungen von Clausius, so finden wir zunächst, dafs die Entropie um so gröfser wird, je mehr von der Energie der Welt die Form von Wärme angenommen hat und je niedriger die Temperatur dieser Wärme ist.

Wenn bei der absoluten Temperatur T die Wärmemenge Q, z. B. aus mechanischer Arbeit oder chemischer Spannkraft erzeugt wird, so vermehrt sich die Entropie um $\frac{Q}{T}$. Der umgekehrte Vorgang entspricht einer eben so grofsen Verminderung der Entropie und darf daher, wenn im Ganzen die Entropie nicht abnehmen soll, niemals stattfinden ohne gleichzeitige gleich grofse oder gröfsere Vermehrung derselben.

Aus dem Gesagten geht schon hervor, dafs die Entropie auch vermehrt wird, wenn die Wärmemenge Q einem Körper von der Temperatur T entzogen und auf einen anderen von der niedrigeren Temperatur T' übertragen wird, denn es ist $\frac{Q}{T}$ und $\frac{Q}{T'}$ wenn $T > T'$, und so ergiebt sich der bekannte sogenannte Carnot'sche Satz, dafs Wärme nicht in Arbeit verwandelt werden kann, ohne dafs gleichzeitig Wärme von einem heifseren auf einen kälteren Körper übertragen wird.

Dieser Satz gilt aber nur für die Erzeugung von mechanischer Arbeit durch sogenannte Kreisprocesse, d. h. durch Vorgänge, bei welchen alle betheiligten Stoffe wieder in ihren Anfangszustand zurückkehren; denn die Verwandlung von Wärme in mechanische Arbeit oder chemische Spannkraft geschieht *immer zunächst* *) dadurch, dafs die Wärme die Anordnung der Theilchen irgend eines Körpers ändert und dabei

---

*) Siehe Clausius, Abhandlungensammlung I, 247.

die inneren und äufseren Kräfte, welche sich dieser Aenderung widersetzen überwindet, *ohne* dafs damit ein Wärmeübergang, *wie er in dem Carnot'schen Satze gemeint* ist, verbunden wäre.

Die Verminderung der Entropie, welche der Verwandlung von Wärme in Spannkraft entspricht, ist in solchem Falle nur von einer Aenderung *der Anordnung der Theilchen* des betreffenden Körpers begleitet, und daraus ersieht man, dafs die Entropie auch von dieser Anordnung abhängen mufs. Sie wird vermehrt durch jede solche Anordnungsänderung, bei welcher die Wärme Arbeit leisten kann, und zwar mindestens um so viel, dafs die gleichzeitige Verminderung ausgeglichen wird.

Clausius*) hat die Anordnung der Theilchen eines Körpers durch Mafs und Zahl ausgedrückt, indem er eine Gröfse einführte, *die Disgregation*, welche von der Anordnung abhängt und angiebt, wie grofs die Entropie ist, die einer bestimmten Anordnung entspricht. Bezüglich der Art dieser Gröfsenbestimmung mufs auf die betreffende Abhandlung verwiesen werden.

Diejenigen Anordnungsänderungen, welche einer Disgregationsvermehrung entsprechen, sind daran leicht kenntlich, dafs sie wie jeder Vorgang, bei welchem die Entropie zunimmt, von selbst, ohne jede begleitende Veränderung stattfinden können. Eine Disgregationsverminderung dagegen ist nur möglich, wenn gleichzeitig die Entropie vermehrt wird, z. B. durch Verwandlung von mechanischer Arbeit oder chemischer Spannkraft in Wärme.

Die Disgregation wird vermehrt beim Schmelzen und Verdampfen, bei der Zersetzung chemischer Verbindungen, sie

*) A. a. O. 248.

wird vermindert bei allen chemischen Vorgängen, welche unter Wärmeentwickelung vor sich gehen.

Aber auch bei derselben chemischen Zusammensetzung und demselben Aggregatzustand können die Körper noch Disgregationsänderungen erleiden. Man erkennt an den angegebenen Merkmalen z. B., dafs die Disgregation eines Gases zunimmt, wenn es ein gröfseres Volum erfüllt. Bei constantem Volum aber ist sie constant, und bleibt auch dieselbe, wenn ein zweites Gas in denselben Raum gebracht wird.

Die Disgregation einer Flüssigkeit ist, wie ihre Dichte, bei constanter Temperatur constant. Sie kann nur dadurch geändert werden, dafs man sie mit anderen Flüssigkeiten mischt. Die Disgregation jedes der beiden Bestandtheile hängt dann von dem Mischungsverhältnifs ab.

Die Disgregation eines festen Körpers endlich ändert sich durch Beimischung anderer fester Körper nicht. Sie kann bei constanter Temperatur für denselben Körper nur in allotropen Modificationen verschieden sein. Man sieht, dafs der Aggregatzustand wesentliche Unterschiede bedingt, welche sich auch bei den Dissociationserscheinungen fühlbar machen.

Im Allgemeinen, wenige Ausnahmsfälle abgerechnet*), nimmt die Disgregation eines Körpers zu, wenn sich seine Atome oder Molecule von einander entfernen. Man kann sich daher jetzt ein Bild von dem Wesen des Gleichgewichtszustandes bei der Dissociation machen. Man sieht nämlich, dafs der Dissociationsvorgang sich in eine Reihe von Vorgängen zerlegen läfst, durch welche die Entropie theils vermehrt, theils vermindert wird. Fassen wir einen bestimmten Fall in's Auge, z. B. die Zersetzung eines gasförmigen Körpers in gasförmige Bestandtheile bei constantem Volum, so wird dabei die Entropie

*) Siehe Clausius, a. a. O. 250.

1) durch den Verbrauch von Wärme zu chemischer Arbeit vermindert;

2) durch die Entfernung der Atome der zersetzten Molecule von einander vermehrt;

3) durch das Auseinanderrücken der übrigen unzersetzten Molecule, die noch denselben Raum gleichmäfsig erfüllen müssen, vermehrt;

4) und 5) vermindert dadurch, dafs die Zahl der Molecule der *beiden* Zersetzungsproducte zunimmt und diese näher aneinander gedrängt werden.

Die Entropie wird nun am gröfsten sein, wenn möglichst viel Molecule zersetzt, aber möglichst wenig Wärme verbraucht, und wenn aufserdem die Molecule jedes der drei Gase möglichst weit von einander entfernt sind. Diefs kann im Allgemeinen *nicht bei vollständiger Zersetzung* der Fall sein, *daher wird nur ein Theil zersetzt.*

Eine Reaction, welcher Art sie auch sei, kann nur beginnen und sich fortsetzen, wenn die gesammte Zunahme, welche die Entropie durch die einzelnen Vorgänge erleidet, die gleichzeitige Abnahme überwiegt, denn wie wir wissen kann im Ganzen die Entropie nicht abnehmen. Die Reaction mufs daher aufhören in dem Augenblick, in welchem die Abnahme gröfser werden will als die Zunahme, d. h. in dem Augenblick, in welchem die Gesammtzunahme gleich Null ist. So kommt man zu dem mathematischen Ausdruck für die Bedingung des Gleichgewichtszustandes bei der Dissociation. Es mufs $\delta S = 0$ sein, wenn S die Entropie des Systemes bedeutet. Diese Gleichung enthält die ganze Theorie der Dissociation. Sie sagt aus, dafs im Allgemeinen der Grad der Dissociation von all den Umständen abhängt, welche die Entropie des Systemes bestimmen. Um aus derselben weitere Schlüsse ziehen zu können, mufs man ihr freilich eine andere Gestalt geben.

Sei zu diesem Zwecke x die relative Menge, in Moleculargewichten ausgedrückt, eines Körpers, der sich bei der Reaction entweder für sich zerlegt, oder sich mit anderen umsetzt. Dieses x kann dann als Mafs für den Grad der Dissociation dienen, und alle andern Gröfsen, die sich durch die Reaction ändern, also auch die Entropie des Systems, müssen als Functionen von x betrachtet werden. Man kann daher die Bedingung des Gleichgewichtes schreiben

$$\delta S = \frac{dS}{dx}\delta x = 0; \text{ oder } \frac{dS}{dx} = 0;$$

Sei ferner Q die Wärmemenge, welche verbraucht werden müfste um unter den augenblicklichen Umständen ein Moleculargewicht des Körpers vollständig umzusetzen, dann ist zur Vollendung der Reaction noch die Wärmemenge Qx nöthig, welche bei Berechnung der Entropie des Systemes herangezogen werden mufs. Ist T die absolute Temperatur und Z die Disgregation des Systemes, so ist

$$S = \frac{Qx}{T} + Z;$$

und wenn Gleichgewicht stattfinden soll, so mufs sein

$$\frac{dS}{dx} = \frac{1}{T}\left(Q + x\frac{dQ}{dx}\right) + \frac{dZ}{dx} = 0;$$

Diese Gleichung soll nur für specielle Fälle weiter entwickelt werden, und zwar zunächst für den Fall, dafs sich ein Körper in zwei andere zerlegt. Wenn ursprünglich ein Moleculargewicht dieses Körpers vorhanden war und im gegebenen Augenblicke noch x unzersetzt sind, wenn ferner jedes Molecul desselben sich in r resp. s Molecule der Zersetzungsproducte spaltet, wenn endlich von einem der letzteren m Moleculargewichte überschüssig vorhanden waren, so sind die relativen Mengen der drei reagirenden Körper x, $r(1-x) + m$, $s(1-x)$, und man kann setzen

$$Z = x Z_1 + (r(1-x) + m) Z_2 + s(1-x) Z_3;$$

wenn Z_1, Z_2, Z_3 die Disgregation je eines Moleculargewichtes bedeutet.

Sei nun erstens der sich zersetzende Körper und eines der Zersetzungsproducte fest, das zweite Zersetzungsproduct ein Gas, welches dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze folgt. Z_1 und Z_2 sind dann von x unabhängig, und Z_3 hängt nur von dem Raum ab, welcher dem Gase zu Gebote steht, d. h. von der Dichte des Gases. Ist u das Volum eines Moleculargewichtes desselben, so findet man nach Clausius:

$$Z_3 = Z'_3 + ARlg \frac{u}{u_0},$$

worin Z'_3 die Disgregation derselben Gasmenge, wenn sie auf das Normalvolum u_0 gebracht ist, R die Constante des G.—M. Gesetzes, auf ein Molecularvolum bezogen, und A das calorische Aequivalent der Arbeit bedeuten. Wenn also p der Druck des Gases ist, so hat man

$$up = RT;$$

Q besteht meistens, und so auch hier, aus zwei Theilen, aus der eigentlichen Zersetzungswärme q, die in chemische Spannkraft verwandelt wird, und aus der bei Ueberwindung des Druckes p zur Erzeugung mechanischer Arbeit verbrauchten Wärmemenge die = Apu oder = ART ist. Beide Theile sind von x unabhängig. Benutzt man diese Daten, so nimmt für den in Rede stehenden Fall unsere Hauptgleichung folgende Gestalt an:

$$\frac{q}{T} - ARlg \frac{u}{u_0} + C = 0;$$

darin ist $C = Z_1 - rZ_2 - sZ'_3$ die Aenderung, welche die Disgregation bei der Zersetzung erleiden würde, wenn das entwickelte Gas das Molecularvolum u_0 hätte, also eine Gröfse, die nicht mehr von x, sondern nur noch, wie auch q, von der Temperatur abhängt. Die Gleichung enthält daher nur die eine durch die Reaction veränderliche Gröfse u, und sie sagt aus, dafs u oder auch, da up = RT ist, der Druck des Gases einen ganz bestimmten Werth haben mufs, wenn Gleichgewicht stattfinden soll.

Diese Folgerung bestätigt sich bekanntlich bei der Dissociation des kohlensauren Kalkes, der Verbindungen von Ammoniak mit Chloriden und der Krystallwasserverbindungen. Nach den betreffenden Beobachtern (Debray, Lamy, Isambert) hängt der Druck des Gases über den festen Körpern, wie bei der Verdampfung von Flüssigkeiten, nur von der Temperatur ab, er ist dagegen unabhängig namentlich von dem Verhältnifs, in welchem dem sich zersetzenden Körper das feste Zersetzungsproduct beigemischt ist*), wie es unsere Theorie im Allgemeinen verlangt.

Der Maximaldruck kann sich bei constanter Temperatur nur ändern, wenn aus irgend einem Grunde q und C verschiedene Werthe annehmen. Diefs ist z. B. der Fall bei den zuletzt genannten Verbindungen, wenn ein bestimmter Theil des Wassers resp. Ammoniaks frei gemacht ist, wahrscheinlich weil der Rest in anderer Weise gebunden ist.

Bei der Zerlegung des Arragonits könnten C und q auch andere Werthe haben als für Kalkspath, und daher auch die Spannung der Kohlensäure eine andere sein, wenn der Unterschied bei den hohen Temperaturen des Versuches noch besteht. (Für die beiden Modificationen des Phosphors, ein Fall, für welchen ganz ähnliche Betrachtungen gelten, ist die Verschiedenheit der Dampftensionen durch Troost und Hautefeuille nachgewiesen.)

Bei manchen Metallcarbonaten scheint nach Joulin's Versuchen**) ein anderer Umstand den regelmäfsigen Verlauf der Dissociation zu stören. Die freien Oxyde erleiden durch die hohe Temperatur eine Veränderung, welche sie unfähig macht die Kohlensäure bei der Abkühlung wieder aufzunehmen

---

*) A. Weinhold, Pogg. Ann. 149, 217 widerspricht diesen Beobachtungen.

**) Compt. rend. 76, 1588.

und es tritt deshalb nach und nach vollständige Zersetzung ein. Solche Fälle gehören nach unserer Definition nicht mehr zu den eigentlichen Dissociationserscheinungen.

Wenn man q und C, welche eigentlich von der Temperatur abhängen, in erster Annäherung als Constanten ansieht, so kommt man zu derselben Beziehung zwischen p und T, welche unter ähnlicher Voraussetzung auch für die Verdampfung einer Flüssigkeit gelten müfste und schon auf anderem Wege erhalten wurde *).

Bei dem zweiten zu betrachtenden Falle, der Zersetzung eines gasförmigen Körpers in gasförmige Bestandtheile, haben Z_1 und Z_2 dieselbe Form wie vorher schon Z_3. Die Disgregationen in dem Gasgemisch summiren sich einfach wie die Partialdrucke der drei Gase.

Bei den hierher gehörigen Versuchen zersetzt sich ein Moleculargewicht des ersten Körpers in je ein Moleculargewicht der Zersetzungsproducte und während der Zersetzung bleibt der Gesammtdruck constant. Unsere Hauptgleichung hat unter diesen Umständen folgende ziemlich complicirte Gestalt:

$$\frac{q}{T} + AR\left(1 + \frac{2x}{2-x+m} - \lg\frac{1}{u_0}\cdot\frac{x}{(1-x+m)(1-x)}\right) + C = 0;$$

C bedeutet darin die Aenderung der Disgregation bei der Zersetzung eines Moleculargewichtes, wenn vor und nachher die Gase das Molecularvolum u_0 haben, und ist von T unabhängig, wenn das G. und M.-Gesetz befolgt wird. Alle anderen Zeichen haben die frühere Bedeutung. Wenn man $m = 0$ setzt, so gilt die Gleichung für die bekannten Versuche von Cahours mit PCl_5 und von Wurtz mit $C_5H_{11}Br$. Der Grad der Dissociation, von welchem in bekannter Weise die Dampfdichte abhängt, mufs danach eine Function von T allein sein, wie die Erfahrung bestätigt. Nimmt man wieder als erste

---

*) Diese Annalen Suppl. 8, 125 ff.

Annäherung C und q als constant an, so kann man sich durch die beigegebene graphische Darstellung überzeugen, dafs auch die Form der Function mit der Beobachtung übereinstimmt. (Vgl. Tafel II. und III.)

Ich hebe hervor, dafs der absolute Druck, bei welchem die Zersetzung stattfindet, in der Formel nicht vorkommt; daher mufs die Curve für das Phosphorchlorid, deren Constanten aus den Versuchen von Cahours bei Atmosphärendruck entnommen sind, auch gelten für die Wurtz'schen Beobachtungen bei niedrigeren Drucken *). Die Mittelwerthe sind in der Tafel zur Vergleichung eingetragen.

Wenn m nicht gleich Null ist, d. h. wenn eines der Zersetzungsproducte überschüssig beigemengt ist, so ergiebt sich bei gleicher Temperatur ein gröfseres x. Der Grad der Dissociation wird durch „Massenwirkung" vermindert, ein Einflufs der um so geringer ist, je weiter schon die Zersetzung vorgeschritten, wie die folgende kleine Tabelle zeigt. Da man die obige Gleichung nicht nach x auflösen kann, so sind darin die Temperaturen zusammengestellt, für welche x (und die Dampfdichte d) denselben Werth haben mit und ohne Beimischung:

m	x	d	t°
0	0,99	7,13	67
0,5	0,99	7,13	213
0	0,027	3,65	300
0,5	0,027	3,65	322.

Bei den betreffenden Wurtz'schen Versuchen **) war immer mehr als 0,5 Moleculargewicht PCl_3 beigemischt und die Temperatur immer kleiner als 213° und es fand sich die Dichte im Mittel 7,2.

Es mufs hervorgehoben werden, dafs eine Beimischung von Chlor nach der Theorie dieselbe Wirkung haben müfste.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 450.

**) Daselbst 6, 451.

Jedes der gasförmigen Zersetzungsproducte kann durch „Massenwirkung“ den Grad der Dissociation ändern; feste Zersetzungsproducte nicht, wie wir bei den vorher erwähnten Beispielen gesehen haben.

Dissociationserscheinungen sind nicht nur bei Zersetzungen, sondern auch bei Umsetzungen beobachtet. Ich habe bei einer andern Gelegenheit *) darauf hingewiesen, wie man sich wohl den Mechanismus vorzustellen hat, durch welchen die Wärme dabei den chemischen Kräften entgegenwirkt. Nach meiner Ansicht ist die Wirkung der Wärme überall betheiligt, wo ein Gleichgewichtszustand beobachtet wird, der durch äufsere Umstände willkürlich nach verschiedenen Richtungen abgeändert werden kann, und jedenfalls gilt für jedes System, welches ein solches Gleichgewicht zeigt, unsere Grundgleichung, weil die Ursache dieses Gleichgewichtes keine andere sein kann, als dafs die Entropie ein Maximum ist.

Es soll hier noch untersucht werden die Umsetzung von Wasserdampf mit Eisen, von Schwefelsäure mit Chlornatrium in Lösung und von kohlensaurem Kali in Lösung mit schwefelsaurem Baryt, für welche drei Reactionen ein solcher Gleichgewichtszustand vor vollständiger Umsetzung nachgewiesen und näher untersucht ist.

Seien Z_1 Z_2 Z_3 Z_4 die Disgregationen für je ein Moleculargewicht der reagirenden Körper. In dem ersten Beispiel haben dann Z_1 und Z_3, für Wasserdampf und Wasserstoff, die für Gase gegebene Form, während Z_2 und Z_4 sich auf feste Körper beziehen und deshalb vom Grad der Dissociation unabhängig sind. Die äufsere Arbeit hebt sich auf, da für jedes Volum H_2O ein gleich grofses Volum H_2 entsteht. Es ist daher $Q = q$ und die Bedingung des Gleichgewichtes in einem begrenzten Raum wird :

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 636.

$$\frac{q}{T} + ARlg\frac{p_1}{p_2} + C = 0,$$

wenn C wieder die Disgregationsänderung für den Fall bedeutet, dafs die Gase auf ein Normalvolum gebracht werden. p_1 p_2 bezeichnen die Partialdrucke der einzelnen Gase. Das Verhältnifs beider ist bei constanter Temperatur constant. Man kann nicht die Menge des einen Gases vermehren, ohne dafs auch die Dichte des andern in demselben Verhältnifs zunimmt. Von der relativen Menge der beiden festen Körper aber ist der Gleichgewichtszustand unabhängig. Sieht man q und C als Constanten an, so mufs die Gleichung angenähert die Beziehung zwischen $\frac{p_1}{p_2}$ und T wieder geben. Diese Folgerungen sind alle schon bei früherer Gelegenheit *) an der Erfahrung geprüft und mit derselben in Uebereinstimmung gefunden worden. Die Gleichung war damals auf anderem Wege gefunden, die heutigen Betrachtungen rechtfertigen besser ihre Anwendung.

Die beiden anderen Beispiele können nicht so eingehend der Rechnung unterworfen werden, da man die Beziehung nicht kennt zwischen der Disgregation eines Salzes in Lösung und der Concentration. Indefs weifs man, wie schon bemerkt, dafs sie sich mit der Concentration ändert und diefs genügt um einen wichtigen Schlufs zu ziehen.

Wenn alle vier Körper in Lösung sind, wie bei der Wechselwirkung zwischen Na_2SO_4, NO_3H, $NaNO_3$, SO_4H_2, so mufs auch die relative Menge eines jeden auf den Grad der Dissociation von Einflufs sein, da sich für jeden die Disgregation mit fortschreitender Umsetzung ändert.

Die Untersuchungen von J. Thomsen **) bestätigen diefs. Es kann durch jeden der vier Körper eine Massenwirkung

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 635.

) Pogg. Annalen **138, 94 ff.

ausgeübt werden und es besteht Gleichgewicht nur bei einem bestimmten Verhältnifs zwischen den relativen Mengen der reagirenden Körper. Die Beziehung, welche bei dem Gleichgewicht bestehen mufs, wird nach J. Thomsen angenähert durch die Gleichung ausgedrückt :

$$a.p.q. = p'.q'$$

worin p, q, p', q' jene relativen Mengen und a eine Constante bezeichnen.

Ich will bemerken, dafs die Theorie auf eine Beziehung von dieser Form führen würde, wenn man annehmen wollte, dafs in verdünnten Lösungen die Disgregation eines Salzes in ähnlicher Weise von der Entfernung seiner Molecule abhängt wie bei einem permanenten Gase, eine Annahme, welche auch sonst die Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Bei dem dritten Beispiel sind nur zwei der reagirenden Körper (K_2SO_4 und K_2CO_3) in Lösung, die beiden anderen ($BaSO_4$ und $BaCO_3$) sind fest und dürfen daher, nach der Theorie, keinen Einflufs auf den Grad der Dissociation haben. Diefs wird bestätigt durch die Versuche von Goldberg und Waage*), welche selbst bemerken, dafs „en augmentant les masses de ces corps, l'action ne varie que très peu.“ Ich entnehme ihrer Arbeit folgende Zahlen, welche beweisen, dafs das Verhältnifs zwischen dem schwefelsauren und kohlensauren Kali in der Lösung unabhängig von den relativen Mengen der festen Körper ist. Gegenüber der Veränderlichkeit des Verhältnisses $BaSO_4 : BaCO_3$ dürfen die Werthe von $K_2SO_4 : K_2CO_3$, die sich auf dieselbe Temperatur beziehen, als constant angesehen werden, wie es nach der Theorie zu erwarten war, wenn die oben erwähnte Hypothese über die Disgregation eines Salzes in verdünnter Lösung richtig ist.

---

*) Etudes sur les affinités chimiques. Programm de l'université Christiania 1867, 59.

Wechselwirkung zwischen $BaSO_4$, K_2CO_3, $BaCO_3$, K_2SO_4.
Die Lösungen enthalten 1 Mol. Salz auf 500 Mol. Wasser.

Anfangszustand:	Temp.	Endzustand: $K_2SO_4:K_2CO_3$	$BaSO_4:BaCO_3$
1 Mol. $BaSO_4$ + 0,25 Mol. K_2CO_3	100°	0,17	26,8
1 Mol. $BaSO_4$ + 0,5 Mol. K_2CO_3	100°	0,19	11,5
1 Mol. $BaSO_4$ + 1 Mol. K_2CO_3	100°	0,25	4,0
1 Mol. $BaCO_3$ + 1 Mol. K_2SO_4	100°	0,21	4,7
1 Mol. $BaSO_4$ + 2 Mol. K_2CO_3	100°	0,22	1,4
1 Mol. $BaSO_4$ + 3 Mol. K_2CO_3	100°	0,23	0,75
1 Mol. $BaSO_4$ + 4 Mol. K_2CO_3	100°	0,24	0,17
1 Mol. $BaSO_4$ + 5 Mol. K_2CO_3	100°	0,24	0,03
1 Mol. $BaSO_4$ + 5 Mol. K_2CO_3	15°	0,07	4,3.

Das Verhältnifs $K_2SO_4 : K_2CO_3$ hängt nach der Tabelle auch von der Temperatur ab, wie es die Theorie im Allgemeinen verlangt.

Es mufs hier bemerkt werden, dafs unter Umständen der Einflufs der Temperatur auf den Grad der Dissociation unmerklich werden kann, z. B. wenn $\frac{Q}{T}$ sehr klein ist gegen die übrigen Glieder der Fundamentalgleichung und wenn sich gleichzeitig die Disgregation der reagirenden Körper nur wenig mit der Temperatur ändert. Etwas Derartiges scheint nach den Angaben von Péan de St. Gilles und Berthelot*) bei der Umsetzung organischer Säuren mit Alkoholen der Fall zu sein.

Die hier dargelegte Theorie der Dissociation mag noch vielfältiger Prüfung und Bestätigung bedürfen, aber bei den angeführten Beispielen ist sie mit der Erfahrung im Einklang. Sie sagt richtig voraus, welche Umstände den Grad der Dissociation im Allgemeinen bestimmen, und wie im einzelnen Falle durch Abänderung dieser Umstände, soweit dieselben in unserer Gewalt sind, der Grad der Dissociation geändert werden

---

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1861, 592.

kann. Fafst man die Resultate der Theorie zusammen, so müssen, aufser der chemischen Natur der reagirenden Körper, hauptsächlich von Einflufs sein die Temperatur, wenn auch manchmal nur in sehr engen Grenzen; ferner das Volum, welches die reagirenden Körper erfüllen können, und der Druck, unter welchem sie stehen, namentlich dann, wenn durch Abänderung dieser Gröfsen die Disgregation der einzelnen Körper in verschiedener Weise afficirt wird, z. B. wenn diese zum Theil flüssig oder fest, zum Theil gasförmig sind; endlich die relativen Mengen der reagirenden Körper, aber nur wenn deren Disgregation von diesen relativen Mengen abhängig ist. Es wird deshalb wesentlich durch den Aggregatzustand der reagirenden Körper bestimmt, ob dieselben durch „Massenwirkung" den Grad der Dissociation verändern können oder nicht. Durch gasförmige und gelöste Körper kann immer eine solche Massenwirkung ausgedrückt werden, durch feste Körper dagegen und durch Flüssigkeiten, die nicht mit anderen gemischt sind, niemals, da sie aus dem Bereich der Reaction entfernt werden können, ohne dafs sich die Disgregation des ganzen Systems ändert. Diese Folgerungen bezüglich der Massenwirkung bei Dissociationserscheinungen scheinen mir das wichtigste Ergebnifs der Theorie zu sein, welches am ersten einer weitergehenden Prüfung werth ist.

Man hat bisher die Dissociationserscheinungen vielfach *) durch die Annahme zu erklären versucht, dafs die Temperatur der einzelnen Molecule von der Mitteltemperatur, die wir messen, verschieden sei, dafs überhaupt die zufälligen Umstände, unter denen sich ein Molecul eines dissociationsfähigen Körpers in einem gegebenen Augenblick befindet, die betreffende Reaction mehr in dem einen oder in dem andern Sinn begün-

*) Vgl. Naumann, Thermochemie 55 ff.

stigen können, und dafs deshalb nicht alle Molecule gleichzeitig dieselbe Veränderung erfahren können.

Die Annahme von Zufälligkeiten, welche die Molecule mehr oder weniger weit von den Durchschnittsbedingungen entfernen können, wird Angesichts einer Reihe von Thatsachen und bei unseren heutigen Ansichten über das Wesen der Wärme kaum zu vermeiden sein. Auch ich glaubte daher eine Zeitlang, sie als Grundlage zum Ausbau einer Dissociationstheorie *) benutzen zu können. Allein man stöfst dabei auf Widersprüche gegen die Erfahrung. Namentlich läfst sich die mehrfach erwähnte Thatsache, dafs die Masse fester Körper auf den Grad der Dissociation ohne Einflufs ist, nicht in befriedigender Weise erklären. Ich will auf die Schwierigkeiten nicht eingehen, welche mich von diesem Wege abbrachten, sondern nur noch erörtern, wie sich jene Annahme mit der gegenwärtigen Theorie verträgt. Es handelt sich dabei gewissermafsen um die umgekehrte Aufgabe der Statistik. Diese kennt eine Reihe von einzelnen gleichartigen Vorgängen und hat aus deren Resultat im Grofsen und Ganzen die allgemeinen Gesetze zu entnehmen, welche im einzelnen Falle herrschen, aber durch Zufälligkeiten verdeckt sind. Wir dagegen wissen sehr wenig von dem, was mit dem einzelnen Molecul vorgeht, aber wir kennen allgemeine Gesetze, welche bei keinem der Einzelvorgänge verletzt werden können, und haben zu untersuchen, welcher Spielraum für Zufälligkeiten irgend welcher Art bleibt.

Wir wissen, dafs bei keiner der Reactionen zwischen den einzelnen Moleculen eine Verminderung der Entropie stattfinden kann, daher kann im Ganzen nur eine *solche* Veränderung resultiren, bei welcher die Entropie zunimmt. Geschieht diefs z. B. durch Zersetzung, so kann im Ganzen nur Zersetzung

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 210.

eintreten, wenn auch einzelne Molecule unter zufällig günstigen Bedingungen sich fortwährend wieder verbinden.

Läfst sich zeigen, dafs bei einem gewissen Grad der Dissociation *jede* weitere Veränderung einer Verminderung der Entropie entsprechen würde, so ist bei diesem Zustand im Ganzen überhaupt keine Veränderung mehr möglich, wenn auch einzelne Molecule noch so oft Veränderungen in dem einen oder andern Sinne, durch Zufälligkeiten herbeigeführt, erleiden. Da sich, wie bemerkt, die Annahme von der Existenz solcher Zufälligkeiten nicht vermeiden läfst, so mufs man sich den Gleichgewichtszustand bei den Dissociationserscheinungen als einen stationären Zustand vorstellen, wie ihn sich Pfaundler dachte, bei welchem fortwährend Reactionen in dem einen und dem anderen Sinne, aber gleich oft in gleicher Zeit in beiden Richtungen sich vollziehen. Die Existenz jener Zufälligkeiten und die Gleichheit der Zahl der Reactionen nach jeder Richtung ist aber nicht mehr, wie Pfaundler annahm, die Ursache des stationären Zustandes.

Die Bedingungen, unter welche die Molecule eines Systemes durch Zufall gelangen können, sind jedenfalls von grofser Wichtigkeit für den Verlauf einer Reaction und bestimmen hauptsächlich die Geschwindigkeit, mit der dieselbe vor sich geht. Wahrscheinlich sind manche Processe, die sich mit grofser Langsamkeit vollziehen, nur möglich, weil einzelne Molecule sich sehr weit von den Durchschnittsbedingungen entfernen; sie könnten gar nicht stattfinden, wenn alle Molecule denselben Durchschnittsbedingungen unterworfen wären. Im Gegensatz hierzu können viele andere Reactionen nicht stattfinden, wenngleich sie von einer Vermehrung der Entropie begleitet wären und die Atome dadurch in stabilere Gleichgewichtslagen geführt würden, wohl nur deshalb, weil keiner der möglichen Zufälle die Molecule unter die nothwendigen Bedingungen bringen kann.

Auch bei den Dissociationserscheinungen werden es solche Zufälligkeiten sein, welche bei den einzelnen Moleculen nach und nach die betreffenden Reactionen ermöglichen, und so das System, schneller oder langsamer, dem stationären Grenzzustande zuführen. Ist dieser Grenzzustand aber erreicht, so wird er nicht durch Zufall erhalten, sondern trotz aller Zufälligkeiten nur durch das allgemeine Gesetz, welches, in einem abgegrenzten Molecularsysteme wie in der ganzen Welt, alle einzelnen Vorgänge beherrscht. Der Zustand bleibt stationär, weil die Entropie nicht gröfser werden kann.

Heidelberg, September 1873.

Berichtigung;

von *Eduard Linnemann.*

(Eingelaufen den 7. October 1873.)

In diesen Annalen **168**, 143 theilt Butlerow die Erfahrungen mit, welche er in Bezug auf Darstellung von Trimethylcarbinol aus Isobutyljodür, Silberoxyd und Eisessig gemacht hat.

Butlerow hebt hervor, dafs sich bei seinen Versuchen das Isobutyljodür nicht vollständig in Trimethylcarbinol umgewandelt habe, dafs aufserdem Isobutylalkohol entstehe und dafs das Rohproduct wiederholt fractionirt werden müsse, um im Kältegemisch zu erstarren.

In Folge dessen glaube ich zunächst darauf aufmerksam machen zu müssen, dafs ich Seite 27 bis 28 meiner Abhandlung *) ausdrücklich der gleichzeitigen Bildung von Isobutylalkohol neben Trimethylcarbinol Erwähnung gethan habe. *Eine vollständige Isomerirung ist also von mir nicht beobachtet worden.*

Was ferner den Erstarrungspunkt des Rohproductes anlangt, so hebe ich Seite 15 der betreffenden Abhandlung hervor, dafs das erstarrende Trimethylcarbinol nach dem Entwässern aus dem Wasserbade rectificirt war. Also auch ich hebe die Nothwendigkeit einer Fractionirung hervor, um ein erstarrendes Product zu erzielen.

Somit stimmen sachlich die Beobachtungen Butlerow's mit meinen Angaben überein.

Das quantitative Resultat jedoch ist verschieden. Ich erhielt entschieden mehr Trimethylcarbinol, als Butlerow. Wenn man alle in meiner und Butlerow's Publication enthaltenen Zahlen zu Grunde legt und die Zwischenfractionen als

---

*) Diese Annalen **162**, 12.

zur Hälfte aus beiden Alkoholen bestehend annimmt, so stellt sich das Verhältnifs beider Alkohole in beiden Beobachtungen wie folgt. Butlerow erhielt aus 100 Grm. Isobutyljodür 16,6 Grm. Trimethylcarbinol (Fraction 80 bis 100° C.) und 10 Grm. Isobutylalkohol (über 100° C.); ich erhielt 20,8 Grm. Trimethylcarbinol (Fraction 81 bis 100° C.) und 6,7 Grm. Isobutylalkohol. Im ersteren Falle ist also das Verhältnifs zwischen Trimethylcarbinol und Isobutylalkohol wie 1,6 : 1, im zweiten Falle wie 3 : 1.

Hier nun die Ursache anzugeben oder aufzufinden, ist in Fällen, in denen es sich um Ausbeute bei einer Isomerirung handelt, nicht leicht. Wenn ich einer Vermuthung über die Ursache Platz geben darf, so dürften in gröfserer Reinheit des Isobutyljodürs, stärkerer Concentration des Eisessigs und in der Art der Einwirkung vielleicht jene Factoren gesucht werden, welche bei meinen Versuchen die gröfsere Ausbeute an Trimethylcarbinol bewirkten.

Schliefslich möchte ich eine Unzukömmlichkeit, welche sich in meine mehrfach citirte Publication eingeschlichen hat und welche vielleicht Anlafs wurde, dafs Butlerow irrthümlich der Meinung wurde, ich hätte die vollständige Isomerirung des Isobutyljodürs in Trimethylcarbinol beobachtet oder behauptet, beseitigen.

Auf Seite 15 ist in der dort angestellten Berechnung über Ausbeute an Trimethylcarbinol nach verschiedenen Darstellungsmethoden das Rohproduct der Einwirkung von Isobutyljodür auf Eisessig und Silberoxyd kurzweg als Trimethylcarbinol bezeichnet und als solches in die Rechnung gebracht, während nach meinen eigenen anderweitigen Angaben in Wirklichkeit nur $^3/_4$ davon Trimethylcarbinol, $^1/_4$ aber Isobutylalkohol war.

Brünn, den 3. October 1873.

Ausgegeben am 20. November 1873.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Delft.

IV. Untersuchungen über die Podocarpinsäure;

von *A. C. Oudemans* jun.

(Eingelaufen den 18. September 1873.)

I. Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften der Podocarpinsäure und einiger daraus stammenden Derivate.

Das Studium der Harze ist im Allgemeinen wenig lohnend, einerseits weil man bei der chemischen Uutersuchung oft auf amorphe Substanzen stöfst, deren einheitliche Natur schwierig dargethan werden kann, andererseits weil die meisten Harze eine so complicirte Zusammensetzung haben, dafs es gewagt erscheint, in ihre Constitution dringen zu wollen.

Indessen ist durch die schönen Untersuchungen von Hlasiwetz und Anderen erwiesen, dafs viele dieser räthselhaften Naturproducte den sogenannten aromatischen Verbindungen zugereiht werden müssen; und es ist kaum zu bezweifeln, dafs ein gründliches Studium einzelner Harze viel dazu beitragen kann, um auch die Natur anderer derselben Gruppe angehörenden Körper aufzuklären.

Dazu ist vor Allem erforderlich, dafs die zu untersuchende Substanz leicht und in ziemlicher Menge rein zu bekommen sei und dafs ihre Zersetzungsproducte einen scharf ausgeprägten Charakter besitzen, welcher mittelst der den Chemikern jetzt zu Gebote stehenden Mittel ausgemacht werden kann.

Unter einigen Naturproducten, welche Herr Dr. J. E. de Vry während seines Aufenthaltes auf der Insel Java gesammelt und welche er die Güte hatte mir zur Untersuchung

zu überlassen, befand sich auch eine ziemlich grofse Menge eines krystallinischen Harzes, welches mir obigen Forderungen in hohem Mafse zu entsprechen schien, und also der Gegenstand einer Untersuchung wurde, deren Ergebnisse hier mitgetheilt werden sollen.

In einer Notiz des Herrn Dr. de Vry, welche mir mit dem obengenannten Rohmaterial zugeschickt wurde, finde ich Folgendes, die Herkunft und die Eigenschaften desselben betreffend.

„Auf den Bergen der Insel Java zur Höhe von 4000 Fufs und höher, findet man unter den Waldbäumen sehr oft die Podocarpus cupressina, var. imbricata (Blume). Zufällig erfuhr ich, dafs dieser Baum ein bitteres krystallisirbares Harz liefere, und es gelang mir wirklich, eine kleine Menge davon zu bekommen. Durch die grofse Krystallisationsfähigkeit des Harzes angeregt bestrebte ich mich, zu einer chemischen Untersuchung eine gröfsere Menge des Naturproductes zu erhalten. Meine Bemühungen hatten Anfangs gar keinen Erfolg; denn weder durch Einschnitte in verschiedene Exemplare des Baumes, noch durch Ausziehen des Holzes mit Alkohol war eine Spur Harz zu bekommen. Endlich kam ich durch die Mithülfe des Districthauptes von Lembang in Besitz eines *alten* Baumstammes; als dieser gespalten wurde, fand sich darin ein ziemlich grofses Agglomerat, aus zum Theil sehr schönem krystallinischen Harze bestehend.

„Das Harz löst sich leicht in Weingeist von 70 pC. zu einer dunkelgelben, bitter schmeckenden Flüssigkeit. Aus einer solchen Lösung, die während einer meiner Dienstreisen einige Wochen lang sich selbst überlassen und stark abgedunstet war, schieden sich einmal grofse, sehr regelmäfsige, aber stark gefärbte Krystalle ab; diese sind jetzt im Besitz des Herrn Prof. Schrötter in Wien. Später habe ich niemals mehr solche grofse Krystalle erhalten können. Es scheint,

dafs sie nur in einer nicht ganz reinen Lösung entstehen können.“

„Durch Abkühlung einer bei der Siedhitze gesättigten Lösung in Weingeist von 70 pC. erhielt ich schneeweifse, aber sehr kleine Krystalle des Harzes. Diese haben einen ziemlich hohen Schmelzpunkt und reagiren entschieden sauer, insofern sie aus Lösungen von kohlensauren Alkalien unter Bildung harzsaurer Salze die Kohlensäure austreiben. Mit Ammon bilden sie ein krystallinisches saures Salz. Ob das ganz reine Harz wirklich bitter ist, habe ich bisher nicht entscheiden können. Beim wiederholten Umkrystallisiren entstehen endlich intensiv bittere Mutterlaugen, welche zu einer amorphen Masse eintrocknen. Daraus ziehe ich den Schlufs, dafs der bittere Geschmack nicht von dem reinen Harze, sondern von einer ihm beigemengten Substanz herrührt.“

„In absolutem Alkohol ist die Harzsäure aufserordentlich leicht löslich, und es gelingt nicht, sie aus einer solchen Lösung zu krystallisiren. Bei der Abkühlung einer Lösung des Harzes in Weingeist von 70 pC. theilt sich die Flüssigkeit nicht selten in zwei Schichten, von denen die untere stärker gefärbte eine grofse, die obere fast farblose eine kleine Menge der oben erwähnten Krystalle absetzt.“

Das mir von Dr. de Vry überlassene Material bestand aus grofsen krystallinischen Stücken des Harzes, von braungelber Farbe, mit feinem Harzpulver und Holzspähnen gemischt.

Zur Bereitung des oben angedeuteten krystallinischen Hauptproductes folgte ich in der Hauptsache dem von Dr. de Vry angegebenen Wege, und habe dabei auch dieselben Erscheinungen beobachtet.

Die rohe Masse wurde in Alkohol von 93 pC. gelöst und zu der alkoholischen Flüssigkeit so viel Wasser gegeben, als sie ohne sich zu trüben ertragen konnte. Im Verlauf

einiger Stunden begannen sich dann Krystallnadeln zu bilden, deren Menge sich allmälig vermehrte. Bei einem richtigen Verhältnifs von Wasser und Alkohol sind die Krystalle gelblich und nach 4 oder 5 maliger Krystallisation aus frischem verdünnten Alkohol rein zu erhalten. Hat man dagegen zu viel Wasser hinzugefügt, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, welche beide Krystalle absetzen. Es ist zweckmäfsig, diese Bildung von zwei Schichten zu vermeiden, weil es äufserst schwierig ist, die braunen Krystalle aus der unteren Schicht (welche die gröfste Menge ausmachen) zu reinigen.

Das weifse Präparat ist für die meisten Zwecke recht brauchbar, aber doch noch nicht absolut rein, denn ihm hängt immer noch etwas Farbstoff an. Zur weiteren Reinigung löst man 27 Th. der trockenen Harzsäure in einer Lösung von 14 Th. krystallisirtem Natriumcarbonat, engt ein und läfst erkalten. Bei gehöriger Concentration bilden sich prachtvolle weifse Nadeln eines Natriumsalzes. Man trennt diese von der Mutterlauge mittelst eines Bunsen'schen Filtrirapparates und krystallisirt nöthigenfalls so lange um, bis das Salz ganz weifs ist. Aus der Lösung des Natronsalzes wird die reine Harzsäure in der Form von weifsen Flocken abgeschieden.

Ich habe mich überzeugt, dafs die flockige Masse *eine einheitliche* Substanz bildet, und zwar :

1) Durch fractionirte Krystallisation einer gröfseren Menge Harzsäure aus Alkohol und Vergleichung der auf einander folgenden Producte hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt und Drehungsvermögen).

2) Durch vergleichendes Studium der bei fractionirter Krystallisation des Natronsalzes erhaltenen Producte.

Ich werde die neue Harzsäure, welche zu mindestens 98 pC. im rohen Harze vorkommt, *Podocarpinsäure* nennen, und im Folgenden die Eigenschaften dieser Verbindung und ihrer vornehmsten Derivate beschreiben.

Podocarpinsäure, $C_{17}H_{22}O_3$.

Die Podocarpinsäure krystallisirt aus einer weingeistigen Lösung in verschiedenen, dem rhombischen Systeme angehörenden Formen. Deutliche Krystalle bilden sich vorzüglich aus einer sehr schwach alkoholischen fast erschöpften Lösung, jedoch nur in sehr geringer Menge, durch längeres Stehen und freiwillige Verdunstung. Die Krystalle erreichen in einer Richtung kaum eine Dimension von 4 bis 5 MM. Mein College Herr Dr. H. Vogelsang hatte die Güte, mit diesen Kryställchen einige Messungen vorzunehmen und berichtet mir darüber Folgendes :

„Die Krystalle (Fig. I.) sind sehr dünn und zerbrechlich; die Messungen sind unter dem Mikroscop gemacht, also nicht genau. Es sind rhombische Täfelchen, begrenzt durch das verticale Prisma ∞P mit der basischen Endfläche 0P und der Querfläche $\infty\bar{P}\infty$. Der seitliche spitzere Prismenwinkel beträgt ungefähr 88°, die stumpfen Combinationswinkel wurden wiederholt mit 136° gemessen. Eine vollkommene Spaltbarkeit entspricht der Querfläche.

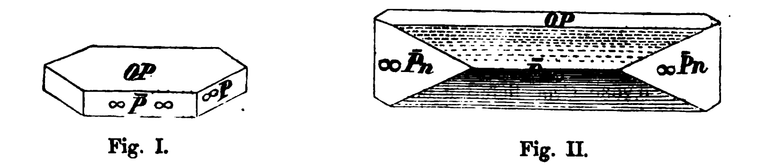


Fig. I. Fig. II.

Die mehr massiven Krystalle (Fig. II.) sind von einem anderen Prisma $\infty\bar{P}n$, der basischen Endfläche und mehreren Makrodomen begrenzt, die in oscillatorischer Combination eine gestreifte bauchige Fläche bilden. Die Flächen $\bar{P}\infty$ stofsen vorn unter einem Winkel von 30° zusammen; die seitlichen Winkel des verticalen Prisma's sind nicht genau mefsbar, weil die Flächen trüb und ein wenig concav sind; sie scheinen

zwischen 60° und 65° zu liegen, so dafs das Prisma vielleicht ∞P¾ ist. Die Spaltbarkeit in der Richtung der Querfläche zeigt die Stellung an."

Die Podocarpinsäure löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, etwas besser in verdünnter Essigsäure, sehr leicht dagegen in Weingeist, Aether und Eisessig. Aus einer gesättigten warmen Lösung in Eisessig scheidet sie sich beim Erkalten bisweilen in ziemlich grofsen Krystallaggregaten ab.

Sie schmilzt bei 187 bis 188° C. und erstarrt wieder zu einem transparenten Glase, das nicht krystallinisch wird. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt verdampft sie langsam und verbreitet dabei einen eigenthümlichen aromatischen Geruch. Erst bei einer ziemlich hohen Temperatur wird sie zersetzt und giebt dabei als Hauptproduct ein sehr dickflüssiges Destillat.

Die Podocarpinsäure zeigt bei 15° C. ein specifisches Drehungsvermögen von + 136° (bezogen auf gelbes Natriumlicht).

Die chemische Zusammensetzung ergiebt sich aus den Resultaten folgender Analysen (Verbrennung im Sauerstoffstrome.):

1. 0,2260 Grm. lieferten 0,6147 CO_2 und 0,1631 H_2O.
2. 0,2030 Grm. lieferten 0,5619 CO_2 und 0,1495 H_2O.
3. 0,1894 Grm. lieferten 0,5163 CO_2 und 0,1392 H_2O.
4. 0,2231 Grm. lieferten 0,6062 CO_2 und 0,1617 H_2O.
5. 0,2060 Grm. lieferten 0,5592 CO_2 und 0,1487 H_2O.
6. 0,2388 Grm. lieferten 0,6515 CO_2 und 0,1779 H_2O.
7. 0,2687 Grm. lieferten 0,7341 CO_2 und 0,1970 H_2O.
8. 0,2243 Grm. lieferten 0,6090 CO_2 und 0,1675 H_2O.

Hieraus berechnet man als einfachste Formel $C_{17}H_{22}O_3$, welche durch die Ergebnisse der Analysen zahlreicher Salze und Derivate bestätigt wird.

	Berechnet		Gefunden							
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C_{17}	204	74,4	74,2	74,5	74,3	74,1	74,0	74,4	74,5	74,1
H_{22}	22	8,0	8,0	8,2	8,2	8,1	8,0	8,3	8,2	8,3
O_3	48	17,6	—	—	—	—	—	—	—	—
	274	100,0.								

Salze der Podocarpinsäure.

Podocarpinsäure löst sich sehr leicht in Kali- und Natronlauge. Fügt man zu 1 Mol. der Säure 2 Mol. Hydroxyd, so resultirt eine Lösung, welche zur Syrupdicke eingeengt nach sehr langem Stehen undeutliche Krystalle absetzt. Diese so gut wie möglich zwischen Papier geprefst haben die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}\acute{M}O_3 + x$ aq., woraus ersichtlich, dafs sich auch bei Ueberschufs von festem Alkali auf diese Weise keine Salze der Formel $C_{17}H_{20}\acute{M}_2O_3$ bilden.

Aus Lösungen von Kalium- und Natriumcarbonat treibt die Harzsäure beim Erhitzen Kohlensäure aus, unter Bildung desselben Monoalkalisalzes. Ein Ueberschufs von Harzsäure bleibt unverändert zurück.

Ammon verhält sich der Säure gegenüber auf ganz eigenthümliche Weise. Es löst nämlich die feingeriebene feste Substanz leicht auf; wenn der Geruch des Ammoniaks nur noch sehr schwach vorwaltet und die Flüssigkeit nur noch schwierig *mehr* Harzsäure aufnimmt, hat man eine dicke concentrirte Lösung des Monoammoniumsalzes; denn beim Präcipitiren mit Silbernitrat giebt sie ein Silbersalz, das ziemlich genau die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}AgO_3$ hat.

Die syrupartige Flüssigkeit setzt jedoch bald ein sehr schwer lösliches körniges Salz ab, aus einer Verbindung von 1 Mol. Podocarpinsäure mit 1 Mol. des Monoammoniumsalzes bestehend. Vergeblich habe ich mich bemüht, ein analoges übersaures Kalium- und Natriumsalz zu bereiten. Löst man 2 Mol. Podocarpinsäure mit 1 Mol. KOH oder NaOH in Wein-

geist, so bleibt beim Verdunsten nur ein dicker Syrup zurück, der keine Krystalle absetzt, und bei Verdünnung mit Wasser sogleich, unter Abscheidung von 1 Mol. der freien Säure, zersetzt wird.

Das übersaure Ammoniumpodocarpat verliert beim Erhitzen auf 100° sehr schnell seinen ganzen Ammoniakgehalt. Dieselbe Zersetzung tritt jedoch bei gewöhnlichen Temperaturverhältnissen allmälig von selbst ein. Ein 1861 von Dr. de Vry bereitetes Präparat erwies sich nach 9 Jahren ganz ammoniakfrei.

Unter allen von mir untersuchten podocarpinsauren Salzen ist nur eines, das eine constante Zusammensetzung hat und eine specielle Beschreibung verdient, nämlich das Mononatriumsalz. Das Monokaliumsalz ist sehr schwierig und doch nicht ganz rein zu erhalten; und die Baryum- und Calciumsalze sind zwar in Wasser löslich, aber nur durch doppelte Zersetzung in fester Form und ziemlich rein zu bekommen. Versucht man letztere Verbindungen durch Kochen der Harzsäure mit Barytwasser oder Kalkmilch und Entfernung des Basisüberschusses durch CO_2 zu bereiten, so setzen sich beim Verdunsten der Lösungen zwar Krystalle ab, aber deren Gehalt an Metall schwankt zwischen den Grenzen $\overset{\prime\prime}{M}$ und $\overset{\prime}{m}$.

Die Salze der schweren Metalle sind meist sehr wenig in Wasser löslich und bieten wenig Interesse dar.

Salze, die durch Vertretung von H_2 aus einem Molecul Säure gebildet sind, habe ich nur ausnahmsweise und dann stets bei Einführung bivalenter Metalle erhalten. Die Neigung bivalenter Metalle zur Bildung basischer Podocarpate ist so grofs, dafs bei Vermischung der Lösungen von Cupridsulfat und Mononatriumpodocarpat unter gewissen Umständen zur Bildung eines Monocupridpodocarpats Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird.

Ich gehe jetzt dazu über, eine Uebersicht der von mir untersuchten Salze zu geben, und beabsichtige nur das Natriumsalz genauer zu beschreiben *).

$$C_{17}H_{21}KO_3 + \begin{cases} 3\,H_2O \\ 4\,H_2O \end{cases}$$

$$C_{17}H_{21}NaO_3 + 7\,H_2O$$

$$C_{17}H_{22}O_3 + C_{17}H_{21}(NH_4)O_3 + H_2O$$

$$C_{17}H_{21}baO_3 + \begin{cases} 1^1/_2\,H_2O \\ 4\,H_2O \\ 4^1/_2\,H_2O \\ 7^1/_2\,H_2O \end{cases}$$

$$C_{17}H_{20}BaO_3 + 8\,H_2O$$

$$C_{17}H_{21}caO_3 + 2^1/_2\,H_2O$$

$$C_{17}H_{21}cuO_3 + 5\,H_2O$$

$$C_{17}H_{20}CuO_3 + x\,H_2O$$

$$C_{17}H_{21}pbO_3 + 2\,H_2O$$

$$C_{17}H_{20}PbO_3 + H_2O$$

$$C_{17}H_{22}O_3 + C_{17}H_{21}pbO_3 + 5\,H_2O$$

$$C_{17}H_{21}AgO_3 + 2^1/_2\,H_2O.$$

Mononatriumpodocarpat, $C_{17}H_{21}NaO_3 + 7\,H_2O$.

Dieses prächtige Salz wird sehr leicht erhalten, wenn Podocarpinsäure mit einem sehr geringen Ueberschufs von Natriumcarbonat und Wasser gekocht wird. Ist die Lösung hinlänglich concentrirt, so bilden sich beim Erkalten lange glänzende Nadeln mit rhombischem Querschnitt, die also entweder dem rhombischen oder dem monoklinischen Systeme angehören.

Das Salz löst sich bei 21° C. in ungefähr 3 Th. Wasser auf (100 Th. Wasser lösten 31,2 krystallisirtes Salz); noch leichter wird es von heifsem Wasser aufgenommen. Für das specifische Drehungsvermögen fand ich folgende Werthe :

---

*) Die ausführliche Beschreibung aller untenstehenden Salze ist zu finden in der ursprünglichen holländischen Abhandlung (Natuurkundige Verhandelingen der Koninklyke Akademie van Wetenschappen. Deel 14).

Lösung in Wasser.

Concentration 0,046 $(\alpha)_D = + 82,1^\circ$

Concentration 0,064 $(\alpha)_D = + 78,8^\circ$

Concentration 0,138 $(\alpha)_D = + 73,3^\circ$

Lösung in Alkohol von 93 pC.

Concentration 0,09 $(\alpha)_D = + 86,1^\circ$.

Das frisch krystallisirte Salz enthält 7 Mol. Krystallwasser und zeigt grofse Neigung, in einer trockenen Atmosphäre zu verwittern. Bei einem Experimente hatte eine gewogene Menge des Salzes in 42 Tagen unter dem Exsiccator 22,7 pC. seines Gewichtes verloren, übereinstimmend mit ungefähr 5 Mol. H_2O. Bei 100° C. verliert das Salz das Krystallwasser gänzlich. Noch höher erhitzt bräunt sich das trockene Salz.

1. 1,0816 Grm. Salz verloren beim anhaltenden Trocknen bei 100° C. 0,3154 H_2O.
2. 1,0409 Grm. verloren beim Trocknen bei 100° C. 0,3039.
3. 0,3546 Grm. mit $PbCrO_3$ und $K_2Cr_2O_7$ verbrannt gaben 0,6279 CO_2 und 0,2712 H_2O.
4. 1,2506 Grm. gaben 0,1654 NaCl.
5. 1,3372 Grm. gaben 0,1770 NaCl.

	Berechnet		Gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_{17}	204	48,3	—	—	48,3	—	—
H_{35}	35	8,3	—	—	8,5	—	—
Na	23	5,5	—	—	—	5,2	5,3
O_{10}	160	37,9	—	—	—	—	—
		100,0					
$C_{17}H_{21}NaO_3$	296	70,1	—	—	—	—	—
7 H_2O	126	29,9	29,1	29,1	—	—	—
	422	100,0.					

Aether der Podocarpinsäure.

Die Untersuchung über die Zusammensetzung der Podocarpate führte, im Einklang mit den Ergebnissen der mit der freien Säure vorgenommenen Analysen, zu dem Schlusse, dafs der Podocarpinsäure die Formel $C_{17}H_{22}O_3$ beizulegen sei und

also letztere Verbindung den sogenannten Oxysäuren angehöre. Es kam mir wünschenswerth vor, die Richtigkeit dieses Schlusses durch die Bereitung eines neutralen Aethers und einer Aethersäure zu bestätigen. Meine Bemühungen in dieser Hinsicht waren jedoch zum Theil erfolglos. Die Bereitung eines neutralen Monomethyl- und Monoäthyläthers gelang zwar sehr gut, aber es war mir bisher unmöglich, eine gute Bereitungsweise der Methyl- oder Aethylpodocarpinsäure aufzufinden.

Die Möglichkeit der fraglichen Verbindung wird indessen über alle Zweifel erhoben durch die Existenz der Aethylbromopodocarpinsäure.

Ich habe es darum für nicht unumgänglich nöthig gehalten, die Untersuchung der podocarpinsauren Aether weiter zu verfolgen, und theile also im Folgenden nur kürzlich meine über den Monomethyl- und Monoäthyläther gemachten Beobachtungen mit.

Podocarpinsaurer Monomethyläther, $C_{17}H_{21}(CH_3)O_3$. — Bereitet durch Erhitzen des Monosilberpodocarpats mit einem Ueberschufs von Jodmethyl. Löst sich leicht in Weingeist und krystallisirt in kleinen Körnern. Schmelzpunkt 174° C.

Podocarpinsaurer Monäthyläther, $C_{17}H_{21}(C_2H_5)O_3$. — Wie der Methyläther bereitet. Feine Krystallnadeln, leicht in Weingeist und Chloroform löslich und durch letztere Eigenschaft leicht von der freien Podocarpinsäure zu unterscheiden. Schmelzpunkt bei verschiedenen Präparaten 143 bis 146° C.

1. 0,2315 Grm. lieferten 0,6460 CO_2 und 0,1821 H_2O.
2. 0,1910 Grm. lieferten 0,5238 CO_2 und 0,1480 H_2O.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
C	75,5	76,1	74,8
H	8,6	8,7	8,6.

Bildung von Nitrokörpern aus Podocarpinsäure.

Durch mäfsiges Erwärmen mit *verdünnter* Salpetersäure wird die Podocarpinsäure leicht nitrirt. Es entstehen dabei, je nach Temperatur und Concentrationsgrad der Salpetersäure, zwei verschiedene Nitroproducte (Mono- und Dinitropodocarpinsäure), oder ein Gemisch von Beiden. Meine ersten Versuche zur Bereitung der Nitrokörper schlugen gänzlich fehl dadurch, dafs ich die Salpetersäure viel zu concentrirt anwendete. Zwar war bei Einwirkung derselben im Anfang die Bildung eines gelben Nitroproductes bemerklich, aber bald fand unter Aufbrausen eine weitergehende Zersetzung statt, welche mit der Bildung eines amorphen gelben Harzes endete.

Nach einigen vergeblichen Versuchen habe ich auf folgende Weise die beiden Nitrokörper zu bereiten gelernt.

Eine gewisse Menge reine Podocarpinsäure wird mit Wasser in einem Mörser zu einem dünnen Brei zerrieben; das Gemisch wird in ein Becherglas geschüttet und mit seinem doppelten Volum Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. unter stetigem Umrühren auf ungefähr 70° C. erwärmt. Die ursprünglich weifse Substanz nimmt allmälig eine gesättigte gelbe Farbe an. Sobald diese sich nicht mehr ändert, wird der Inhalt des Becherglases mit Wasser verdünnt, filtrirt und die feste Masse ausgespült. Eine beim Erwärmen bisweilen eintretende Zersetzung, welche sich durch Aufbrausen kundgiebt, kann durch Zufügen von kaltem Wasser gehemmt werden.

Die gelbe Masse wird in concentrirtem Weingeist bei Siedehitze gelöst. Beim Erkalten scheiden sich sehr stark glänzende, sehr unregelmäfsige Krystalle der Mononitropodocarpinsäure ab; die Mutterlauge enthält noch eine kleine Menge davon, die durch weiteres Abdampfen und Stehenlassen gewonnen werden kann.

Zuletzt erhält man beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge kleine Krystalle, welche sich sogleich von denen des

Mononitrokörpers dadurch unterscheiden lassen, dafs sie tetragonal zu sein scheinen *) und in der Form dem Ferrocyankalium sehr ähnlich sind, aufserdem aber eine viel blässere Farbe haben und sich sehr regelmäfsig an der senkrechten Wand des Becherglases absetzen. Diese Krystalle sind die der Dinitropodocarpinsäure. Die stets dunkler werdenden Mutterlaugen weigern endlich zu krystallisiren und enthalten dann wahrscheinlich amorphe, durch eine weiter greifende Zersetzung entstandene Oxydations- und Nitrirungsproducte.

Will man ausschliefslich Mononitrosäure bereiten, so kann die Salpetersäure noch viel mehr verdünnt angewandt werden; man bekommt ein sehr reines Product, wenn man 1 Th. Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. mit 5 bis 6 Th. Wasser mischt und die feste Harzsäure längere Zeit mit dieser Flüssigkeit erwärmt.

Wird dagegen die trockene Säure mit Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. ohne Zusatz von Wasser sehr vorsichtig erwärmt, so dafs eine Zersetzung vermieden wird, so entsteht viel Dinitrosäure. Ich habe übrigens einen sehr leichten Weg zur Bereitung des ganz reinen Dinitroproductes gefunden, nämlich die Erhitzung der in Wasser löslichen Monosulfopodocarpinsäure mit verdünnter Salpetersäure. Man erwärmt 1 Th. Podocarpinsäure mit 4 bis 5 Th. concentrirter Schwefelsäure sehr gelinde und verdünnt nach einiger Zeit mit viel Wasser, worin sich die Sulfonsäure löst. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit etwas Salpetersäure versetzt und gekocht. Dabei trübt sie sich und scheidet die reine Dinitrosäure aus, welche aus schwachem Weingeist umkrystallisirt werden kann.

---

*) Die Krystalle sind scheinbar tetragonal, wahrscheinlich aber dem rhombischen System angehörend; die rhombischen Pinakoïde haben einen Winkel der etwas gröfser, einen anderen der etwas kleiner ist als 90°.

Die beiden eben genannten Nitrokörper verhalten sich als zweibasische Säuren und geben mit Metallen zwei Reihen von Salzen.

Bei Substitution von H_2 durch Metalle der Alkalien und alkalischen Erden bilden sich prächtige roth gefärbte Verbindungen. Die Salze, welche durch Ersetzung von einem Atom H entstanden sind, haben eine citrongelbe Farbe und sind viel unbeständiger als die der ersteren Reihe. Sehr eigenthümlich verhalten sich die Ammonverbindungen, welche sich als Diammoniumsalze aus sehr concentrirten warmen Lösungen der Nitrokörper in Ammoniak beim Erkalten abscheiden. Sie verlieren nämlich in sehr kurzer Zeit durch Liegen an der Luft ihren ganzen Ammoniakgehalt. Bei Ueberschufs von festen Alkalien werden aus den beiden Nitrosäuren sehr leicht Dikalium- und Dinatriumverbindungen gebildet. Hierdurch unterscheiden sich diese Derivate von der Muttersubstanz, und man ersieht hieraus von Neuem, wie der saure Charakter einer organischen Verbindung durch Einführung von NO_2 gesteigert wird.

Mononitropodocarpinsäure, $C_{17}H_{21}(NO_2)O_3$.

Die aus Weingeist krystallisirte Mononitropodocarpinsäure bildet kleine glänzende Krystalle, die sehr unregelmäfsig aussehen und wahrscheinlich klinoëdrisch sind. Sie löst sich nicht in Wasser und Schwefelkohlenstoff, schwierig in kaltem, etwas besser in kochendem Weingeist. Von Chloroform und Benzol wird nur *sehr wenig* der Nitroverbindung aufgenommen. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 205° C.

1. 0,1834 Grm. der bei 100° getrockneten Säure lieferten 0,4322 CO_2 und 0,1109 H_2O.
2. 0,2228 Grm. lieferten 0,5226 CO_2 und 0,1354 H_2O.
3. 0,2799 Grm. lieferten 0,6550 CO_2 und 0,1600 H_2O.
4. 0,2746 Grm. lieferten 0,6441 CO_2 und 0,1726 H_2O.
5. 0,5210 Grm. gaben 21,0 CC. feucht gemessenen Stickstoff bei 14,5° C. und 763,7 MM. Barometerhöhe.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.
C_{17}	64,0	64,3	64,0	63,9	63,9	—
H_{21}	6,6	6,7	6,8	7,1	7,0	—
N	4,4	—	—	—	—	4,8
O_5	25,0	—	—	—	—	—
	100,0.					

Salze der Mononitropodocarpinsäure.

Dikaliumsalz, $C_{17}H_{19}K_2(NO_2)O_3 + 5^1/_2\ H_2O$. — Entsteht durch freiwillige Verdunstung einer Alkali im Ueberschufs enthaltenden Lösung in der Form von rothen Nadeln, welche einen grünen Metallreflex zeigen. Leicht in Wasser und Weingeist löslich. Die *rein* wässerige Lösung krystallisirt nicht beim Eintrocknen.

	Berechnet	Gefunden
K	15,9	15,1
H_2O	20,3	20,3.

Es besteht aufserdem noch ein Salz mit $4^1/_2\ H_2O$ (gefunden 16,3 pC. K und 17,0 pC. H_2O) und mit $10\ H_2O$ (gefunden 13,3 pC. K und 30,6 pC. H_2O).

Monokaliumsalz. — Besteht nur in alkoholischer Lösung und zersetzt sich beim Verdampfen oder bei Zufügung von Wasser in freie Säure und Dikaliumsalz.

Dinatriumsalz, $C_{17}H_{19}Na_2(NO_2)O_3 + 9\ H_2O$. Dem Kaliumsalz ähnlich. Zinnoberrothe Blättchen, in Wasser und Weingeist leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
Na	8,9	8,5
$9\ H_2O$	30,7	30,1.

Diammoniumsalz, $C_{17}H_{19}(NH_4)_2(NO_2)O_3 + 4\ H_2O$. — Entsteht durch Erkalten einer Lösung der Nitrosäure in sehr concentrirtem wässerigen Ammoniak in der Form von granatrothen klinoëdrischen Krystallen, welche an der Luft sogleich verwittern und Ammoniak und Wasser verlieren. Durch Wasser wird es unter Bildung von freier Säure zersetzt.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
$2\,NH_3$	8,0	7,8	7,7	—
$2\,NH_3 + 4\,H_2O$	24,9	—	—	24,3 *)

Monobaryumsalz, $C_{17}H_{19}Ba(NO_2)O_3 + 7\,H_2O$. — Dieses prächtige Salz wird erhalten durch Zusammengiefsen warmer Lösungen von Dikaliumsalz und Chlorbaryum und darauf folgendes Erkalten. Es scheiden sich nach langer Zeit zolllange rothe Nadeln aus, die mit dem Chromtrioxyd einige Aehnlichkeit haben und einmal gebildet in Wasser schwierig löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Ba	24,2	23,8
$7\,H_2O$	22,2	22,5.

Aufser diesem Salze existirt noch ein anderes mit $3\,H_2O$ (gefunden 27,4 pC. Ba und 10,6 pC. H_2O), das in stecknadelkopfgrofsen, kaffeebraunen, kugelförmigen Aggregaten vorkommt.

Fügt man zu einer sehr concentrirten Lösung von Mononitrosäure in Ammoniak Chlorbaryum, so wird die ganze Flüssigkeit sogleich getrübt und sieht dann dem arteriellen Blute täuschend ähnlich. Es setzt sich dann dieses Salz mit $3\,H_2O$ als feines Krystallpulver ab, das der feineren Vertheilung zufolge dunkelcarminroth erscheint, unterm Mikroscop jedoch kaffeebraun aussieht.

Hemibaryumsalz, $C_{17}H_{20}ba(NO_2)O_3 + 2\,H_2O$. — Wird in der Form gelber Krystallnadeln erhalten, durch Erkalten einer Lösung von 1 Mol. BaH_2O_2 und 2 Mol. Harzsäure in starkem Weingeist. In Wasser und kaltem Weingeist schwierig löslich.

	Berechnet	Gefunden
Ba	16,2	16,5
$2\,H_2O$	8,5	8,7.

*) Als Gewichtsverlust beim Trocknen auf 120° C.

Monocalciumsalz, $C_{17}H_{19}Ca(NO_2)O_3 + 4H_2O$. — Wie das Monobaryumsalz bereitet. Orangerothe feine Nadeln, in Weingeist und Wasser kaum löslich.

	Berechnet	Gefunden
Ca	16,8	16,2
$4 H_2O$	9,3	9,4.

Dinitropodocarpinsäure, $C_{17}H_{20}(NO_2)_2O_3$.

Die kleinen Krystalle der Dinitropodocarpinsäure, deren Bereitung oben schon besprochen wurde, scheinen Combinationen eines rhombischen Octaëders (mit sehr stumpfem Rhombenwinkel) und der davon hergeleiteten basischen Endfläche 0P zu sein.

Die Krystalle sind blafsgelb, in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, dagegen ziemlich löslich in Weingeist. Der Schmelzpunkt liegt bei 203° C. Die Verbindung ist sehr empfindlich für die Einwirkung des directen Sonnenlichtes und wird dadurch mehr und mehr gebräunt.

1. 0,4287 Grm. der bei 100° getrockneten Säure lieferten 0,8761 CO_2 und 0,2186 H_2O.
2. 0,2148 Grm. lieferten 0,4440 CO_2 und 0,1130 H_2O.
3. 0,2126 Grm. lieferten 0,4354 CO_2 und 0,1076 H_2O.
4. 0,8010 Grm. lieferten 58 CC. feuchten Stickstoff gemessen bei 12,7° und 768,3 MM. Barometerhöhe.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.	4.
C_{17}	56,0	55,7	56,3	55,2	—
H_{20}	5,6	5,7	5,9	5,6	—
N_2	7,3	—	—	—	7,9
O_7	31,1	—	—	—	—
	100,0.				

Die zur dritten Analyse verwendete Säure war durch Kochen von Sulfopodocarpinsäure mit Salpetersäure erhalten; die Analysen 1, 2 und 4 wurden mit einem durch directe Nitrirung erhaltenen Präparate ausgeführt.

Salze der Dinitropodocarpinsäure.

Dikaliumsalz, $C_{17}H_{18}K_2(NO_2)_2O_3 + 5 H_2O$. — Dunkelcarminrothes Salz mit schwachem grünen Metallreflex, in Wasser sehr löslich und nur bei Anwesenheit von freiem Alkali krystallisirbar.

	Berechnet	Gefunden
K	14,8	14,6
5 H_2O	16,9	16,5.

Monobaryumsalz, $C_{17}H_{18}Ba(NO_2)_2O_3 + 4 H_2O$. — Diese Verbindung ist für die Dinitrosäure sehr charakteristisch. Man erhält sie leicht in prächtigen blätterigen Krystallen, wenn man eine nicht zu concentrirte Lösung von Dinitropodocarpinsäure in Ammoniak mit Chlorbaryum versetzt und die Flüssigkeit sich selbst überläfst. Es scheiden sich allmälig glänzende braunrothe Blättchen ab, welche einen schwachen Metallreflex besitzen und übrigens einigermafsen an das *Ferrum citricum in lamellis* erinnern. Die Krystalle zeigen wie der Herapathit ein *stark polarisirendes* Vermögen. Dünne Blättchen zeigen unter dem Mikroscope eine sehr leichte Rosafarbe; kreuzen sich jedoch zwei Blättchen nach gewissen Richtungen, so ist die Kreuzungsfläche dunkelroth.

Die Krystalle scheinen beim ersten Anblick tetragonale Blättchen zu sein; bei genauerer Beobachtung sieht man jedoch ganz deutlich, dafs der Krystall keine rechte Winkel hat, sondern dafs diese etwas von 90° differiren. Wahrscheinlich sind die Krystalle rhombisch. Von Wasser und Weingeist wird das Salz kaum gelöst. Das Salz verliert bei 100° C. 3 Mol., bei 130° C. 4 Mol. Wasser.

1. 0,5991 Grm. Salz verloren beim Trocknen bei 130° C. 0,0616 Wasser und lieferten 0,2405 $BaSO_4$.
2. 0,3996 Grm. bei 100° getrocknetes Salz verloren beim weiteren Erhitzen noch 0,0128 H_2O.
3. 0,4095 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben bei Verbrennung mit Bleichromat und Kaliumdichromat 0,5496 CO_2 und 0,1330 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
Ba	23,9	23,6	—	—
4 H_2O	12,6	12,8	—	—
1 H_2O	3,5	—	3,2	—
C	39,5	—	—	39,6
H	3,9	—	—	3,6

Di-Silbersalz, $C_{17}H_{18}Ag_2(NO_2)_2O_8 + 4H_2O$. — Aus einer kochenden Lösung des Monobaryumsalzes durch Präcipitiren mit Silbernitrat bereitet. Orangefarbige Flocken. Verliert bei 100° C. 3 H_2O, und bei 140° C. noch 1 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Getrocknet bei 100° H_2O	8,9	9,4
Getrocknet bei 140° H_2O	10,0	10,0
Ag in der auf 100° getrockneten Verbindung	36,3	35,9.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Podocarpinsäure.

Schwefelsäure wirkt schon in der Kälte auf Podocarpinsäure ein. Zerreibt man die trockene Harzsäure mit englischer Schwefelsäure in einem Mörser, so entsteht eine zähe teigartige Masse, welche nachher mit Wasser behandelt zum Theil in Lösung geht. Man kann die Menge dieses löslichen Antheils vermehren, wenn man das Gemisch von 1 Th. Harzsäure und 3 Th. Schwefelsäure einige Zeit gelinde auf 60° erwärmt; immer bleibt aber ein sehr ansehnlicher Theil der Harzsäure unverbunden und ziemlich stark gefärbt zurück. Die wässerige Lösung enthält aufser freier Schwefelsäure Monosulfopodocarpinsäure, deren Baryumsalz in Wasser ziemlich löslich ist und gut krystallisirt und also aus dem Säuregemisch leicht dargestellt werden kann. Aus dem krystallisirten Baryumsalze läfst sich dann die lösliche Monosulfosäure durch Präcipitiren mit der berechneten Menge Schwefelsäure abscheiden.

Mit einigen Worten mufs ich hier der prachtvollen Fluorescenzen Erwähnung thun, welche die rohe wässerige Lösung

der Sulfopodocarpinsäure zeigt. Diese Fluorescenzen sind sehr verschieden, je nach der relativen Menge der auf einander wirkenden Substanzen und nach der Dauer der Einwirkung. Hat die Schwefelsäure nicht sehr lange eingewirkt, so ist die Farbe der wässerigen Lösung grünlich; bei längerer Einwirkung bekommt man prachtvoll rothe, blaue und smaragdgrüne Flüssigkeiten.

Bisher habe ich nur *eine* Sulfosäure erhalten; wahrscheinlich wird bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure unter geeigneten Umständen auch wohl eine Disulfonsäure gebildet werden.

Monosulfopodocarpinsäure, $C_{17}H_{21}(SO_3H)O_3 + 8H_2O$.

Die Lösung der reinen Monosulfopodocarpinsäure trocknet unterm Exsiccator allmälig zu einer amorphen, wachsähnlichen Masse ein, welche sich sehr leicht in Wasser löst. Die wässerige Lösung der *reinen* Säure ist farblos und fluorescirt nicht.

0,9460 Grm. der trockenen Masse verloren durch Trocknen auf 125° C. 0,2710 Wasser = 28,7 pC.; eine Menge, welche sehr nahe mit 8 Mol. H_2O = 28,9 pC. übereinstimmt.

Merkwürdig ist die Empfindlichkeit dieser Substanz für Salpetersäure. Wenn man 1 Milligramm der trockenen Sulfonsäure in 3 bis 4 CC. Wasser löst, ein paar Tropfen Salpetersäure hinzufügt, und dann erhitzt, so trübt sich bald die Flüssigkeit und es entsteht noch ein sehr erheblicher Niederschlag von unlöslicher Dinitropodocarpinsäure. Umgekehrt lassen sich ziemlich geringe Mengen von Salpetersäure durch Kochen mit einer Lösung der Sulfosäure anzeigen, zumal wenn die Flüssigkeit mit etwas starker Schwefelsäure versetzt wird. Ich schätze die Empfindlichkeit dieser Reaction auf $^1/_{1000}$ bis $^1/_{1500}$.

Die Monosulfopodocarpinsäure ist eine sehr starke Säure und giebt zwei Reihen sehr gut krystallisirender Salze, deren Formeln denen der oben besprochenen Mononitropodocarpate ähnlich sind. Ich habe nur einige derselben eingehender untersucht.

Salze der Monosulfopodocarpinsäure.

Dinatriumsalz, $C_{17}H_{19}Na_2(SO_3H)O_3 + 7 H_2O$. — Aus dem Baryumsalze durch Zersetzung mit Natriumcarbonat bereitet. Schöne, in Wasser leicht lösliche rosettförmige Krystallhaufen.

	Berechnet	Gefunden
Na	8,8	8,7
S	6,1	6,1
7 H_2O	24,0	23,8.

Monobaryumsalz, $C_{17}H_{19}Ba(SO_3H)O_3 + 8 H_2O$. — Weifse, fettig anzufühlende Krystallblättchen, sehr leicht in kochendem Wasser und Weingeist, weniger in kaltem Wasser löslich.

Zur Controle der für die Podocarpinsäure angegebenen Formel wurde das Salz einer vollständigen Analyse unterzogen.

1. 1,0108 Grm. Salz verloren beim Trocknen auf 125° C. 0,2276 H_2O und lieferten 0,357 $BaSO_4$.
2. 0,6235 Grm. verloren beim Trocknen auf 150° C. 0,1395 H_2O und wurden nachher in Wasser gelöst und mit einem Ueberschufs von Na_2CO_3 präcipitirt; die Lösung des Natronsalzes wurde eingedampft und ausgeglüht und hieraus die Schwefelsäure als $BaSO_4$ bestimmt, dessen Menge war = 0,2228.
3. 0,2950 Grm. Salz bei 130° getrocknet lieferten 0,4484 CO_2 und 0,1166 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
Ba	21,6	20,8	—	—
S	5,0	—	4,9	—
8 H_2O	22,7	22,5	22,4	—
Getrocknetes Salz				
C	41,5	—	—	41,5
H	4,1	—	—	4,4.

Hemibaryumsalz, $C_{17}H_{20}ba(SO_3H)O_3 + 3 H_2O$. — Dieses Salz entsteht durch Versetzen einer warmen Lösung des Monobaryumsalzes mit Essigsäure; es scheiden sich dann allmälig kleine Kryställchen ab, welche in Wasser viel schwerer löslich sind als das Monobaryumsalz.

	Berechnet	Gefunden
Ba	14,4	14,0
8 H_2O	11,4	11,1.

Monocalciumsalz, $C_{17}H_{19}Ca(SO_3H)O_8 + 7\,H_2O$. — Durch Sättigung der freien Säure mit Calciumcarbonat bereitet. Kleine dünne Krystallblättchen, in kaltem und heifsem Wasser fast gleich löslich, leicht löslich in Weingeist. Die Krystalle sind meist concentrisch gruppirt.

	Berechnet	Gefunden
Ca	7,7	7,6
S	6,2	6,2
7 H_2O	24,3	24,4.

Monoamidopodocarpinsäure, $C_{17}H_{21}(NH_2)O_3$.

Wenn die beiden oben beschriebenen Nitrosäuren in weingeistiger Lösung mit Zinn und Salzsäure gekocht werden, so findet bald Reduction statt und es entstehen salzsaure Verbindungen der correspondirenden Amidokörper; die gelbe Flüssigkeit wird dabei ganz farblos. Durch Präcipitiren des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff, Abdampfen der filtrirten Lösung und langsames Erkalten erhält man nadelförmige Krystalle der Chlorhydrate, welche sich vorzüglich leicht bei Anwesenheit von freier Salzsäure bilden und durch Umkrystallisiren ganz weifs werden. Durch frisch präcipitirtes Silberoxyd läfst sich aus der alkoholischen Lösung der Chlorhydrate die Amidosäure leicht isoliren, und später nach Entfernung von etwas aufgelöstem Silber mit H_2S durch Zufügung von Wasser in fester Form abscheiden.

Es gelingt aber nicht, diese Verbindung rein zu erhalten, denn die freien Amidoverbindungen sind sehr unbeständig und färben sich beim Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist immer dunkler. Ich habe mich darum nur mit einer oberflächlichen Untersuchung der *Chlorwasserstoffverbindung der Monoamidosäure* begnügt.

Die Formel dieser Verbindung ist $C_{17}H_{21}(NH_2)O_3$, ClH + $^1/_2$ H_2O, wie sich aus folgenden analytischen Daten ergiebt.

	Berechnet	Gefunden
Cl	10,6	10,5
H_2O	2,7	2,6.

Einwirkung von Brom auf Podocarpinsäure.

Der Umstand, dafs durch Einführung von NO_2 und SO_3H in 1 Mol. Podocarpinsäure gut krystallisirbare Verbindungen erhalten wurden, liefs mich hoffen, dafs dasselbe Resultat durch Substitution von Wasserstoff durch Brom erreicht werden könnte. Meine Erwartung in dieser Hinsicht wurde jedoch ganz und gar getäuscht. Beim Anfang meiner Untersuchungen, und zwar bevor die Bereitung gut krystallinischer Nitroproducte mir gelungen war, legte ich besonderen Werth darauf, eine Monobrompodocarpinsäure zu bereiten, weil diese Verbindung das Mittel abgeben könnte, die Formel der ursprünglichen Harzsäure zu controliren. Alle Versuche, die reinen Bromsubstitute oder ihre Salze in reinem Zustande zu bekommen, sind jedoch bisher fehlgeschlagen. Durch die Auffindung anderer scharf charakterisirter Verbindungen wurde es unnöthig, die Untersuchung in dieser Richtung weiter zu verfolgen, und ich theile hier also nur Einiges über ein Paar in die Reihe der Bromsubstitute gehörende Substanzen mit, welche mir nicht ohne Interesse zu sein scheinen und erwähne dabei kürzlich der bei der Untersuchung empfundenen Schwierigkeiten.

Die Bromirung der Podocarpinsäure geht im Anfang leicht von Statten, wenn man 1 Mol. derselben in Schwefelkohlenstoff vertheilt und allmälig 2 Mol. Brom hinzufügt. Es entweichen Ströme von Bromwasserstoff und das entstandene Monobromsubstitut löst sich auf.

Nach Beendigung der Reaction ist die Flüssigkeit fast farb-

los; sie hinterläfst beim freiwilligen Verdunsten auf flachen Schalen einen zähen, weifsen, amorphen Rückstand. Aus Weingeist liefs sich dieser nicht umkrystallisiren; es schieden sich beim Verdunsten immer zähe, klebrige und sich mehr und mehr dunkel färbende unerquickliche Substanzen ab. Ebenso scheiterte der Versuch, aus der rohen Säure ein Mononatriumsalz zu bereiten; während die ursprüngliche Harzsäure mit Natriumcarbonat ein sehr schönes Salz liefert (siehe oben), wird die Bromosäure unter dem Einflusse des Alkalicarbonates immer dunkler und zuletzt zu einer schwarzen pechartigen Masse, die für die Analyse keinen Werth hat.

Ein glücklicher Zufall führte mich zur Bereitung eines prächtig krystallisirten Derivates der Bromosäure, nämlich zu der eines Alkoholates der Aethylbromopodocarpinsäure.

In der Voraussetzung, dafs die oben beschriebene Bereitungsweise der Bromopodocarpinsäure die gleichzeitige Bildung *verschiedener* Substitute veranlassen könnte, modificirte ich sie dergestalt, dafs ich die erforderlichen Mengen Brom und Harzsäure jede für sich in Aether löste und die beiden Lösungen in einem hohen und geräumigen Becherglase plötzlich vermischte.

Es fand heftiges Aufbrausen und Entwickelung von Bromwasserstoff statt, die Flüssigkeit wurde warm und in wenigen Augenblicken fast farblos. Als jetzt die ätherische Flüssigkeit auf flachen Schalen unter stetem Umrühren einer freiwilligen Verdunstung ausgesetzt wurde (wobei immer noch viel BrH ausgestofsen wurde), bildete sich eine zähe harzähnliche Masse. Diese wurde jedoch plötzlich krystallinisch und als nachher der Rückstand ganz trocken geworden war und die letzten Spuren anhängenden überschüssigen Broms verloren hatte, bestand sie aus einem ganz weifsen, homogen aussehenden Krystallpulver. Aus der warmen weingeistigen Lösung setzten sich bald sehr schöne, stark glänzende und ziemlich

grofse klinoëdrische Krystalle ab, welche aus einer Verbindung der Aethylbromopodocarpinsäure mit Alkohol bestanden.

Die Bildung derselben läfst sich dadurch erklären, dafs der von mir benutzte Aether Alkohol enthielt. Die erst entstandene Bromopodocarpinsäure mufs sich offenbar, nach der Verdunstung des Aethers, unter dem Einflusse der in grofsen Mengen anwesenden Bromwasserstoffsäure ätherificirt und die Aethersäure sich mit Alkohol verbunden haben. Sonderbar ist es jedoch, dafs dabei nicht der neutrale Aethyläther, sondern die Aethersäure entsteht. Ich habe mich überzeugt, dafs ein Zusatz von absolutem Alkohol zu dem als Lösungsmittel anzuwendenden Aether die Bereitung des krystallinischen Alkoholates wesentlich erleichtert.

Alkoholat der Aethylbromopodocarpinsäure, $C_{17}H_{20}(C_2H_5)BrO_3 + C_2H_6O$. — Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen oberhalb 80° C. und jedenfalls sehr leicht auf dem Wasserbade zu einer dicken farblosen Flüssigkeit, woraus sich fortwährend Dampfblasen von Alkohol entwickeln, bis zuletzt eine trockene amorphe weifse Substanz zurückbleibt. Im Ganzen verliert sie 11 pC. ihres Gewichtes an Alkohol. Bei der Destillation von einigen Grammen der Verbindung auf dem Wasserbade läfst sich leicht so viel Alkohol gewinnen, dafs man seine physikalischen und chemischen Eigenschaften constatiren kann (Siedepunkt, Geruch, Bildung von Aldehyd durch Oxydation mittelst Chromsäure, u. s. w.).

Die Verbindung löst sich in Chloroform und Alkohol. Die Ergebnisse der Analyse sind folgende :

1. 0,9556 Grm. verloren auf dem Wasserbade 0,1070 an Gewicht.
2. 0,9500 Grm. verloren auf dem Wasserbade 0,104 an Gewicht.
3. Der bei 1 erhaltene Rückstand mit einer Lösung von Natriumcarbonat eingedampft, geglüht u. s. w. lieferte 0,4234 AgBr.
4. 0,4673 Grm. auf gleiche Weise behandelt lieferten 0,2064 AgBr.

5. 0,3707 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,8007 CO_2 und 0,2343 H_2O.

6. 0,2781 Grm. lieferten auf gleiche Weise 0,6006 CO_2 und 0,1760 H_2O.

			Gefunden					
	Berechnet		1.	2.	3.	4.	5.	6.
1 Mol.	C_2H_6O	10,0	11,2	10,9	—	—	—	—
	C	59,0	—	—	—	—	58,9	58,9
	H	7,8	—	—	—	—	7,0	7,3
	Br	18,7	—	—	18,4	18,4	—	—

Aethylbromopodocarpinsäure, $C_{17}H_{21}(C_2H_5)BrO_3$. — Weifses krystallinisches Pulver, bei 158° C. schmelzend, löslich in Alkohol und Chloroform. Es bildet mit sehr verdünnten Lösungen von caustischen und kohlensauren Alkalien sofort Salze, welche nicht aus Wasser krystallisiren, sondern zu einer gallertartigen Masse eintrocknen.

1. 0,2510 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit $PbCrO_4$ 0,5595 CO_2 und 0,1457 H_2O.

2. 0,3010 Grm. mit Na_2CO_3 geglüht gaben 0,1525 AgBr.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
C	59,9	60,7	—
H	6,6	6,5	—
Br	21,0	—	21,6

Einwirkung von Chloracetyl auf Podocarpinsäure, Acetylpodocarpinsäure, $C_{17}H_{21}(C_2H_3O)O_3$.

Um die Existenz eines nicht zu Carboxyl gehörenden Radicals OH näher darzuthun, habe ich versucht, aus der Podocarpinsäure ein Acetylderivat zu bereiten. Chloracetyl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Harzsäure, beim Erwärmen dagegen wird letztere leicht angegriffen; es entwickelt sich Chlorwasserstoff und es bildet sich ein im Ueberschufs des Chloracetyls lösliches Acetylderivat. Beim Erkalten scheidet sich kein festes Product ab; man erhält das Acetylderivat durch Präcipitiren der vom Chloracetyl möglichst freien Masse mit Wasser. Die anfänglich zähe weifse harzige

Masse wird wiederholt mit frischem Wasser ausgeknetet und verwandelt sich dadurch allmälig in eine weifse bröckelige Substanz. Aus ziemlich verdünntem Weingeist kann letztere krystallisirt werden, jedoch viel schwieriger als die ursprüngliche Harzsäure. Die Flüssigkeit wird beim freiwilligen Verdunsten gewöhnlich trüb; gegen die Wand des Gefäfses bildet sich ein zäher halbflüssiger Bodensatz, der sich allmälig in ein Haufwerk von sehr kleinen nadelförmigen Krystallen verwandelt. Diese bestehen aus Acetylpodocarpinsäure.

Die Verbindung hat einen schwachen, unangenehmen, an Essigsäureanhydrid erinnernden Geruch, erweicht bei 100° C. und zerfliefst allmälig bei weiterem Erhitzen zu einer butterähnlichen Masse, bis sie endlich bei etwa 152° C. ganz geschmolzen ist; das geschmolzene Acetylderivat erstarrt zu einem transparenten Harze.

0,1921 Grm. der Substanz lieferten 0,5063 CO_2 und 0,1349 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	72,2	71,8
H	7,6	7,8.

Die Menge des aufgenommenen Acetyls wurde nach der von Schiff angegebenen Methode bestimmt.

Eine gewogene Menge des Acetylderivates wurde einige Stunden hindurch mit einer abgemessenen überschüssigen Menge titrirter Kalilauge auf 100° C erhitzt. Danach wurde die Flüssigkeit mit einer bekannten Quantität titrirter Salzsäure übersättigt. Der gebildete Niederschlag, aus regenerirter Podocarpinsäure bestehend, wurde abfiltrirt und das Filter sorgfältig abgespült; endlich wurde mit Kalilauge von bekanntem Gehalt zurücktitrirt.

Da durch das Kochen mit Kali Essigsäure gebildet und beim nachherigen Zufügen von Salzsäure die Podocarpinsäure als ganz unlösliche Verbindung abgeschieden wird, so läfst sich nach dem beschriebenen Verfahren das Acetyl ziemlich genau bestimmen.

	1.	2.
Substanz	0,7824	1,690
$^1/_2$ Normalkali	60 CC.	80 CC.
Nach der Reaction zugesetzt $^1/_2$ Normalsalzsäure	60 CC.	80 CC.
Zum Zurücktitriren gebraucht $^1/_2$ Normalkali	4,5 CC.	10,3 CC.
C_2H_3O gefunden	0,097	0,221
C_2H_3O berechnet	0,106	0,229

II. Ueber die Constitution der Podocarpinsäure.

Einleitung.

Die oben beschriebene Untersuchung über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Podocarpinsäure und ihrer Derivate hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Die Podocarpinsäure gehört zu den sogenannten Oxysäuren; von den drei Atomen Sauerstoff, welche sie enthält, gehören also *zwei* zu einem Radical Carboxyl und *eines* zu einem Radical Hydroxyl.

2. Die Podocarpinsäure bildet drei Reihen von Salzen, welche durch folgende Formeln vorgestellt werden können.

1. $C_{17}H_{21}\overset{\prime}{M}O_3$.
2. $C_{17}H_{20}\overset{\prime}{M}_2O_3$.
3. $C_{17}H_{21}\overset{\prime}{M}O_3 + C_{17}H_{22}O_3$.

Die Salze der ersten Reihe, durch Substitution des dem Carboxyl angehörenden Wasserstoffs gebildet, würden *normale* Salze genannt werden können, die der zweiten Reihe haben mehr den Charakter basischer Salze. Es ist nicht möglich Vertreter dieser Reihe durch Zusammenbringen von freier Säure und freiem Alkali zu bereiten. Die hierzu gehörigen Salze entstehen dagegen sehr leicht durch Einführung *bivalenter* Metalle in das Molecul der Podocarpinsäure. In dergleichen basischen Salzen wird dann sowohl der Wasserstoff des Carboxyls als der des Hydroxyls durch das bivalente Radical

ersetzt. Die Salze der dritten Reihe müssen wohl als übersaure Salze betrachtet werden.

3. Durch Einführung der Radicale NO_2 und SO_3H wird der Charakter der Podocarpinsäure in soweit modificirt, dafs sie mehr die Eigenschaften einer *zweibasischen* als die einer *einbasischen* Säure zeigt. Denn die beiden Nitrosäuren und die Monosulfosäure bilden sehr leicht und sogar vorzüglich Salze, worin zwei Atome H durch Metalle (auch durch Kalium und Natrium) ersetzt sind.

4. Die Podocarpinsäure gehört zu den sogenannten aromatischen Körpern. Den Beweis finden wir besonders in der leichten Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch die Radicale NO_2 und SO_3H.

Obgleich diese Ergebnisse nicht ohne Wichtigkeit sind, so ist damit doch noch nicht viel gewonnen, und der schwierigste Theil der gestellten Aufgabe bleibt noch zu erfüllen übrig; nämlich der Podocarpinsäure ihre Stelle in der Reihe der aromatischen Körper anzuweisen und soweit möglich ihre chemische Structur zn erforschen.

Auf verschiedenem Wege habe ich die hierzu erforderlichen Data zu sammeln gesucht.

Bei der Bereitung der Sulfopodocarpinsäure hatte der Geruch von Baldriansäure, welche sich beim Verdünnen der (viel überschüssige Schwefelsäure enthaltenden) Sulfosäure mit Wasser kund gab, meine Aufmerksamkeit erregt.

Dadurch würde ich veranlafst, anzunehmen, dafs die Valerylgruppe zur Constitution der Harzsäure gehöre; und meine ersten Versuche richteten sich jetzt darauf, durch Erhitzen der Podocarpinsäure mit Schwefel- und Salzsäure von verschiedener Concentration eine Spaltung des Moleculs der Harzsäure unter Bildung von Baldriansäure herbeizuführen. Meine Bemühungen waren jedoch ganz erfolglos, und die spätere

Untersuchung lehrte auch zur Genüge, dafs das Radical Valeryl an der Constitution unserer Harzsäure keinen Antheil habe.

Der unverkennbare Geruch nach Baldriansäure, der sich sofort nach der Verdünnung des erwärmten Gemisches von Podocarpinsäure und Schwefelsäure bemerkbar macht, läfst sich, meines Erachtens, nur auf eine der beiden folgenden Weisen erklären, nämlich :

1) dadurch, dafs die benutzte Harzsäure noch nicht ganz rein war, und dafs ihr eine Spur von flüchtiger Fettsäure anhing, die aus den vermoderten oder gefaulten, dem rohen Harze beigemengten Holzspähnen herstammt;

2) dadurch, dafs die bei Verdünnung mit Wasser stattfindende Wärmeentwickelung die Bildung einer Spur Tetrahydrobenzoësäure veranlafste, welche bekanntlich einen an Baldriansäure erinnernden Geruch besitzt. Die Bildung der genannten Substanz kommt mir in Betracht der wahrscheinlichen Constitution der Harzsäure nicht ganz unmöglich vor.

Da die Erhitzung der zu untersuchenden Substanz mit Salz- und Schwefelsäure nicht den erwünschten Erfolg hatte, versuchte ich die Destillation mit Zinkstaub, um dadurch zur Kenntnifs des aromatischen Kohlenwasserstoffs zu gelangen, welcher den Kern der ziemlich complicirten Verbindung bildet. Das Resultat dieser Versuche bestätigte zwar die Anwesenheit eines aromatischen Kernes, führte jedoch leider nicht zur Lösung des Problems.

Zuletzt entschlofs ich mich, die Producte der trockenen Destillation des Calciumpodocarpates zu untersuchen, und war so glücklich dadurch wirklich das Ziel zu erreichen.

Zum rechten Verständnisse einiger später zu erwähnenden Reactionen ist es zweckmäfsig, kürzlich die bei der Destillation mit Zinkstaub eintretenden Reactionen zu betrachten und erst nachher die Ergebnisse der mehr entscheidenden Unter-

suchung über die Destillationsproducte des Calciumpodocarpates kennen zu lernen.

a. *Destillation von Podocarpinsäure mit Zinkstaub, Methanthren* *), $C_{15}H_{12}$.

1 Th. reine Podocarpinsäure wurde mit 20 bis 25 Th. Zinkstaub in einem steinernen Mörser innig gemischt und das Gemenge in gläsernen 4 bis 5 Decimeter langen, hinten zugeschmolzenen Röhren von böhmischem hartem Glase geschüttet. Die Röhren wurden nur zur Hälfte gefüllt, auf eine Entfernung von 1 Decimeter von der Mündung wurde ein dicker Asbestpfropf gebracht und jetzt das Gemenge durch Klopfen regelmäfsig über den abgeschlossenen Theil der Röhre verbreitet; so wurde ein ziemlich grofser Raum oberhalb des pulverigen Gemenges leer gelassen. Die Röhren wurden weiter mit dem geschlossenen Ende so weit in einen Glaser'schen Analysirofen gesetzt, dafs deren offene und leere Mündung gänzlich hervorragte. Der Ofen wurde am hinteren Theil mittelst einiger Holzblöcke erhöht und um die Mündung wurde ein Glaskolben in horizontaler Richtung lose angesetzt.

Die Destillation wurde Anfangs sehr langsam und vorsichtig, später bei stets steigender Hitze ausgeführt, bis das Destillat schwärzlich wurde; gewöhnlich war dann auch die Operation abgelaufen und konnten nachher nur noch ein Paar Tropfen eines dicken schwarzen Theeres aufgesammelt werden.

Die Natur des Destillats ist in hohem Mafse von der bei dem Erhitzen eingehaltenen Temperatur abhängig. Wird diese nicht zu hoch getrieben, so sammelt sich Anfangs in

*) In der ursprünglichen holländischen Abhandlung nannte ich den Kohlenwasserstoff Methylanthracen. Dieser Name ist jedoch voreilig gewählt, sowie auch die Benennung Methylanthracol für eine Substanz $C_{15}H_{12}O$. Ich substituire hierfür jetzt die Namen Methanthren und Methanthrol.

der Vorlage eine fast farblose, dickflüssige, ölartige Masse, welche allmälig erstarrt. Hat man die erwünschte Temperatur überschritten, so ist der Theer gelb, orangefarbig oder braun und verhältnifsmäfsig arm an der eben angedeuteten festen Substanz. Jedenfalls läfst sich aus dem rohen Theer auf folgendem Wege ein bestimmter Kohlenwasserstoff von der Formel des Methylanthracens bereiten.

Der rohe Theer wird in möglichst wenig kochendem Weingeist gelöst und die Flüssigkeit filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich eine gelbbraune, bisweilen auch blafsgelbe krystallinische Masse ab. Es ist unmöglich, diese durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein zu bekommen. Dagegen gelingt die Reinigung leicht durch vorsichtiges Sublimiren.

Zur Erhitzung der rohen Substanz benutzte ich ein auf einer Temperatur von 100 bis 130° C. gehaltenes Oelbad. Ein cylindrisches Krystallisirgefäfs, dessen Boden nur eben mit dem unreinen Producte bedeckt war, wurde einige Millimeter tief in das Oelbad gesetzt und mit einer gläsernen Schale bedeckt; die Sublimation ging sehr langsam von Statten, es bildeten sich an der Wand des Gefäfses und an der Schale sehr leichte Krystallblättchen und zugleich eine feste harte krystallinische Schicht, welche abgeschabt werden konnte. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist und nochmalige Sublimation bekam ich endlich ein ganz reines, blendend weifses Product.

Dieses ist ein Kohlenwasserstoff, dessen Schmelzpunkt bei 117° C. und dessen Siedepunkt oberhalb 360° C. liegt. In ganz reinem Zustande zeigt er eine der des Anthracens ähnliche violette Fluorescenz. Er löst sich leicht in kochendem, weniger leicht in kaltem Weingeist, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Bei der Schmelztemperatur verdampft er schon ziemlich stark und verbreitet dabei einen eigenthümlichen unangenehmen, dem des geschmolzenen

Asphaltes ähnlichen Geruch. Vorläufig werde ich diesem Körper den Namen *Methanthren* beilegen.

Die Analyse des Kohlenwasserstoffs gab folgende Ergebnisse :

1. 0,1519 Grm. gaben 0,5199 CO_2 und 0,0925 H_2O.

2. 0,1326 Grm. gaben 0,4555 CO_2 und 0,0753 H_2O.

3. 0,1435 Grm. gaben 0,4926 CO_2 und 0,0830 H_2O.

		Gefunden		
	Berechnet	1.	2.	3.
C_{15}	93,7	93,3	93,7	93,6
H_{12}	6,3	6,8	6,3	6,4
	100,0	100,1	100,0	100,0.

Die Analysen 2. und 3. sind mit einem sehr reinen, die Analyse 1. mit einem gefärbten und etwas unreinen Präparate ausgeführt.

Den mitgetheilten Zahlen entsprechen sehr viele Formeln; aus dem chemischen Verhalten der Substanz erhellt aber, dafs die Formel $C_{15}H_{12}$ die richtige ist.

Um die Moleculargröfse des Kohlenwasserstoffs zu erfahren, habe ich versucht, daraus ein Bromosubstitut zu bereiten, jedoch vergebens; denn ich konnte nichts Anderes erhalten, als klebrige, zähe Producte, deren Einheitlichkeit sehr zweifelhaft war. Eben so wenig gelang mir die Bereitung krystallisirter Nitrosubstitute. Salpetersäure, sogar in verdünntem Zustande, wirkt zwar beim Erwärmen auf den Kohlenwasserstoff ein, allein aus dem Rohproduct waren, selbst bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel, keine gut krystallisirten Verbindungen abzuscheiden; ich erhielt nur dunkel gefärbte, theerartige, amorphe, für weitere Untersuchung ganz werthlose Substanzen.

Dagegen war es sehr leicht, eine Verbindung des Methanthrens mit Pikrinsäure zu bilden. Hierzu hat man nur 4 Th. des Kohlenwasserstoffs mit etwas mehr als 5 Th. Pikrinsäure in *wenig* kochendem Alkohol zu lösen und die Flüssigkeit er-

kalten zu lassen. Es scheiden sich bald sehr feine orangefarbige Krystallnadeln ab, welche im feuchten Zustande die Farbe des sublimirten Alizarins besitzen, aber ganz trocken etwas mehr braunroth sind. Diese Verbindung entsteht nur, wenn die zur Lösung angewendete Menge Alkohol nicht *zu grofs* ist; denn sonst scheiden sich nur Krystalle von Methanthren ab und kommen erst später beim Verdampfen des Alkohols orangerothe Nadeln der Verbindung zum Vorschein. Verdünnt man die concentrirte alkoholische Lösung derselben mit viel Weingeist, so geht die röthliche Farbe der Flüssigkeit in eine rein gelbe über; ein Beweis, dafs die Verbindung ganz und gar dissociirt ist. Das Methanthren verhält sich also, der Pikrinsäure gegenüber, ebenso wie Anthracen und Fluoren *).

Das Methanthrenpikrat schmilzt bei 117° C., also bei derselben Temperatur, wie das Methanthren selbst.

Zur Analyse des Pikrats wurde eine gewogene Menge desselben mit verdünnter Ammoniaklösung erwärmt, bis die orangerothe Farbe der Verbindung ganz verschwunden war; die Flüssigkeit wurde jetzt filtrirt und das abgeschiedene Methanthren so lange mit Wasser abgespült, bis es ganz farblos war. Das Filter wurde erst an der Luft getrocknet und nachher noch einen Tag unter dem Exsiccator gelassen. Das voluminöse Pulver von Methanthren konnte jetzt sehr leicht ohne erheblichen Verlust auf eine gewogene Platinschale übergebracht werden. Das zurückgebliebene Filter wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und dieser dann verdampft. Es blieb aber nach völligem Verschwinden des Lösungsmittels kein wägbarer Rückstand zurück.

Die Ergebnisse der Analysen waren folgende;

1. 0,289 Grm. Pikrat gaben 0,1309 Methanthren.

---

*) Berthelot, Ann. chim. phys. [4] 12, 188, 215 und 225.

2. 0,432 Grm. Pikrat gaben 0,1961 Methanthren.

	Berechnet	Gefunden	
	$C_{15}H_{12} + C_6H_3(NO_2)_3O$	I.	II.
$C_{15}H_{12}$	45,6	45,3	45,4.

Wird das Methanthren mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht äufserst langsam eine aromatische Säure, wahrscheinlich von der Formel $C_{15}H_{10}O_2$. Wegen der geringen Menge Methanthren, die mir noch zu Gebote stand, habe ich die Oxydation auf diese Weise nur so lange fortgesetzt, bis qualitativ die Bildung einer organischen Säure deutlich nachgewiesen werden konnte.

Hierzu schüttelte ich die vom unangegriffenen Methanthren abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether und verdampfte die ätherische Lösung. Diese hinterliefs einen gelben Rückstand, welcher mit einigen Tropfen Sodalösung erwärmt unter Aufbrausen zum Theil sich löste.

Die abfiltrirte Lösung des Natronsalzes gab mit Essigsäure einen gelblichen flockigen Niederschlag, der sich bei näherer Untersuchung als eine in Alkohol lösliche Säure zu erkennen gab. Die weingeistige Lösung derselben, auf einem Uhrglase verdampft, setzte eine in Wasser schwer lösliche, deutlich krystallinische Substanz ab.

Von gröfserer Wichtigkeit ist der Umstand, dafs bei der Oxydation des Methanthrens durch CrO_3 in einer Lösung in Eisessig sehr leicht ein Methanthrenchinon gebildet wird. Fügt man zur warmen Lösung in Eisessig allmälig so viel Chromtrioxyd, bis sie eine gelbgrüne Farbe angenommen hat, so wird das Chinon durch Zufügen von Wasser in der Form von gelbrothen Flocken präcipitirt. Der Niederschlag wurde aus Weingeist von 70 pC. umkrystallisirt und die sehr fein krystallinische Masse mit Aether einige Male abgespült, um mögliche Spuren von Methanthren und $C_{15}H_{10}O_2$ zu entfernen; denn das Chinon selber ist in Aether sehr wenig löslich.

Das so bereitete *Methanthrenchinon* oder *Methanthrachinon* ist augenscheinlich ein fein krystallinisches Pulver von der Farbe des trockenen Schwefelcadmiums. Unter dem Mikroscop erkennt man es als ein Haufwerk von scharf ausgebildeten rhombischen Blättchen.

Die geringe Menge Chinon, welche mir zu Gebote stand, wurde einer Analyse geopfert; dabei wurde die gröfste Sorgfalt getragen, um besonders den Wasserstoff so genau wie möglich zu bestimmen, weil hierin vorzüglich das Mittel lag, zu entscheiden, ob die chinonartige Substanz ein Methanthrenchinon oder eine noch unbekannte Art von Anthrachinon war. Letzteres kam mir wahrscheinlicher vor, da bei der Oxydation von Methylanthracen (resp. vielleicht = Methanthren) Anthracencarbonsäure zu erwarten ist und letzterer Körper nach Graebe und Liebermann*) bei Oxydation durch CrO_3 in essigsaurer Lösung Anthrachinon liefert.

Das Resultat der Analyse zeigte jedoch gegen meine Erwartung, dafs ich es mit einem Methanthrenchinon zu thun hatte.

0,1397 Grm. der Substanz gaben 0,4134 CO_2 und 0,0591 H_2O.

	Berechnet		
	$C_{14}H_8O_2$	$C_{15}H_{10}O_2$	Gefunden
C	80,8	81,1	81,1
H	3,8	4,5	4,7
O	15,4	14,4	—
	100,0	100,0.	

Wenn also $C_{15}H_{12}$ durch CrO_3 in essigsaurer Lösung oxydirt wird, so hat die Reaction nach folgender Formel statt :

$$C_{15}H_{12} + 3\,O = C_{15}H_{10}O_2 + H_2O$$

und etwaige Alkoholradicale, die an der Bildung von $C_{15}H_{12}$ Theil nehmen, werden wenigstens gröfstentheils unangegriffen

*) Diese Annalen **160**, 124.

gelassen. Falls das Methanthren wirklich ein Methylanthracen wäre, erinnert sein Verhalten bei der Oxydation an das Toluchinon, das zwar noch nicht isolirt dargestellt ist, dessen Chlorsubstitute jedoch von Borgmann **) bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Kohlentheerkresol erhalten wurden.

Methanthrenchinon löst sich nicht in Wasser, schwierig in Aether; in Alkohol löst es sich dagegen leicht. Die Farbe der weingeistigen Lösung ist der von Kaliumdichromat in Wasser vollkommen gleich. Es schmilzt bei 187° C. und destillirt bei höherer Temperatur unverändert über.

Durch eine Lösung von SO_2 in Wasser wird es allmälig in Hydromethanthrenchinon verwandelt.

b. *Trockene Destillation des Calciumpodocarpates.*

Bei der trockenen Destillation des Calciumpodocarpats entsteht je nach der Hitze, wobei die Operation ausgeführt wird, ein mehr oder weniger dunkel gefärbter Theer. Am Besten gelingt die Destillation, wenn man das von Krystallwasser befreite Calciumsalz in Röhren von böhmischem Glas allmälig einer steigenden Hitze aussetzt.

Anfangs glaubte ich anstatt des Calciumsalzes, dessen Bereitung in gröfseren Mengen viel Zeit raubt, das Gemenge von Harzsäure und Kalk benutzen zu können. Es stellte sich jedoch bald heraus, dafs auf diese Weise fast alle organische Substanz zerstört wurde, ohne dafs ein flüssiges Destillationsproduct in erheblicher Menge entstand.

Auch hatte die Art, wie das Gemenge erhitzt wurde, auf die Qualität und die Menge des Destillats grofsen Einflufs. Beim Gebrauch von gläsernen Retorten wird nur der äufsere Theil der Masse hinlänglich stark erhitzt; kupferne Retorten

---

*) Diese Annalen **152**, 248.

zeigten sich ganz unbrauchbar, weil die Temperatur schwierig zu reguliren war und die Masse zu schnell verkohlte, so dafs nur wenige Tropfen eines sehr dunkeln Theeres überkamen.

So entschlofs ich mich endlich, zur Destillation kurze (4 Decimeter lange) Röhren von böhmischem Glase zu benutzen. Diese wurden zur Hälfte mit trockenem Calciumsalz gefüllt und auf einem Glaser'schen Analysirofen erhitzt, wie oben bei der Destillation der Harzsäure mit Zinkstaub.

Bei allmälig steigender Hitze von vorn nach hinten bildet sich erst eine hellgelbe, ölartige Flüssigkeit; später kommt eine dickere Masse über und hat man die Temperatur sehr hoch getrieben, so ist das Destillat gewöhnlich gelbroth und stark fluorescirend, oder sogar schwarz.

Zur Bereitung und Trennung der näher zu beschreibenden Theerbestandtheile ist es vortheilhaft, die Erhitzung so zu reguliren, dafs das Destillat möglichst wenig gefärbt sei.

Auf diese Weise habe ich im Verlauf von ein Paar Wochen 150 Gramm Podocarpinsäure verarbeitet und daraus etwa 90 CC. Theer bekommen.

Lange habe ich mich vergeblich bemüht, aus der rohen Masse bestimmte chemische Verbindungen abzusondern. Die fractionirte Destillation führte nicht zum Ziele, weil die Dämpfe der verschiedenen Theerbestandtheile, ungeachtet der Differenz ihrer Siedepunkte, sehr leicht in einander diffundirten und also die Temperatur beim Fractioniren sich allmälig steigerte, ohne auch nur kurze Zeit stationär zu bleiben.

Endlich habe ich die Trennung der Hauptproducte auf folgende Weise erreicht.

Der Theer wurde in kleinen Mengen mit Wasser so lange destillirt, als noch kleine Oeltropfen mit dem Wasser überkamen. Dabei war sogleich bemerkbar, dafs wenigstens zwei verschiedene organische Verbindungen verflüchtigt wurden;

nämlich Anfangs in gröfserer Menge eine ziemlich dünne bewegliche Flüssigkeit, welche *leichter* war als Wasser (A), später in geringerer Menge eine dickere Flüssigkeit, welche in Wasser untersank (B). Der Rückstand im gläsernen Kolben (C) färbte sich immer dunkler und wurde dickflüssig und zähe; er wurde aufgehoben und mit den Rückständen folgender Destillationen vereinigt.

Die Substanz B hatte den Geruch und viele Eigenschaften des Phenols, unter anderen auch diese, dafs ihre wässerige Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wurde. Da zu erwarten war, dafs die leichte Flüssigkeit A eine nicht unerhebliche Menge dieser Verbindung gelöst enthalte, wurde sie mit Kali geschüttelt und das nicht Gelöste mittelst einer Bürette von der unterstehenden Lauge getrennt. Letztere wurde durch Säure getrübt und setzte Tropfen einer phenolartigen Substanz ab. Diese wurden jetzt mit dem Producte B vereinigt und die Gesammtmenge nach Zusatz von überschüssigem Alkali so lange gekocht, bis der Geruch der flüchtigen Substanz A ganz und gar verschwunden war. Die abgekühlte Flüssigkeit wurde endlich mit Schwefelsäure übersättigt, wobei sich etwa 2 CC. einer in Wasser untersinkenden, dem Phenol völlig ähnlichen Substanz absetzten. Ein Theil der zufällig aufbewahrten, bei der Destillation gewonnenen wässerigen Flüssigkeiten wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether wurde an der Luft verdampft und hinterliefs noch etwa 2 CC. derselben Verbindung.

Im Ganzen hatte ich 12 CC. des Productes A, 4 CC. von B und 72 CC. von C bekommen. Weil ich jedoch Anfangs den gröfsten Theil der oben genannten, bei der Destillation gewonnenen wässerigen Flüssigkeiten weggeworfen hatte, müssen einige CC. der Substanz B verloren gegangen sein.

A. *Kohlenwasserstoff* C_9H_{14} *(Carpen).*

Die oben beschriebene Flüssigkeit wurde unter Anwendung des von Linnemann empfohlenen Apparats der fractionirten Destillation unterworfen. Ein sehr kleiner Theil destillirte bei 147 bis 155° C. über. Die Hauptmasse wurde zwischen 155 und 157° C. aufgefangen. Das später Ueberkommende, aus einigen wenigen Tropfen bestehend, hatte einen ganz anderen Geruch, wie das Hauptproduct.

Die Analyse der bei 155 bis 157° C. siedenden Flüssigkeit lieferte folgende Resultate :

1. 0,1772 Grm. gaben 0,5694 CO_2 und 0,1809 H_2O.
2. 0,1808 Grm. gaben 0,5788 CO_2 und 0,1821 H_2O.

	Gefunden	
	1.	2.
C	87,7	87,5
H	11,3	11,2
	99,0	98,7.

Die erhaltenen Zahlen zeigen, dafs das Präparat sauerstoffhaltig war. Nehmen wir an, dafs der Sauerstoff kein eigentlicher Bestandtheil der reinen Verbindung ist und dafs letztere sich zum Theil oxydirt hat, ohne etwaige flüchtige Oxydationsproducte zu bilden, so lassen sich die Procente von C und H in der reinen Substanz durch die Reduction auf 100 leicht berechnen. Man bekommt dann folgende Zahlen :

	Gefunden	
	1.	2.
C	88,6	88,5
H	11,4	11,5.

Vergeblich habe ich versucht, die Substanz durch Destillation über Natrium sauerstofffrei zu erhalten; die Analysen des also gereinigten Präparats gaben fast dieselben Zahlen, wie die oben mitgetheilten. Bei einer späteren Bereitung der flüchtigen Verbindung habe ich mich darum bemüht, dieselbe durch Abschliefsen von der Luft vor Oxydation so viel wie

möglich zu schützen und das Präparat nach der fractionirten Destillation sofort analysirt.

1. 0,2331 Grm. dieses Präparats gaben 0,7521 CO_2 und 0,2517 H_2O.
2. 0,1873 Grm. gaben 0,6061 CO_2 und 0,1989 H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
	C_9H_{14}	$C_{10}H_{16}$	1.	2.
C	88,5	88,2	88,0	88,1
H	11,5	11,8	12,0	11,8.
	100,0	100,0	100,0	99,9,

Diese Zahlen entsprechen den Formeln C_9H_{14} und $C_{10}H_{16}$ und zwar der letzteren besser als der ersteren.

Um die Formel des flüchtigen Kohlenwasserstoffs näher festzustellen, versuchte ich ein zur Analyse brauchbares Bromsubstitut zu bereiten. Nach einigen vergeblichen Bemühungen gelang mir diefs endlich auf folgende Weise :

Ein Molecul des Kohlenwasserstoffes wurde abgewogen und in reinem Schwefelkohlenstoff gelöst. Zu dieser Flüssigkeit wurde langsam und allmälig eine Lösung von 2 Atomen Brom in Schwefelkohlenstoff gegossen. Das Brom wird Anfangs sehr schnell, später langsamer, unter Entwickelung von Bromwasserstoff aufgenommen. Nach beendigter Reaction wird die Flüssigkeit, welche einen kleinen Ueberschufs an Kohlenwasserstoff enthalten soll, auf einer flachen Schale an der Luft verdampft; der Rückstand wird während einiger Stunden bei 60 bis 80° C. auf einem Wasserbade erwärmt, bis eine syrupartige Flüssigkeit hinterblieben ist. Diese besteht aus $C_9H_{13}Br$, wie sich aus den Ergebnissen folgender Analysen hinlänglich sicher nachweisen läfst.

1. 0,2311 Grm. der Substanz mit $PbCrO_4$ verbrannt gaben 0,4483 CO_2 und 0,1352 H_2O.
2. 0,2012 Grm. gaben 0,3888 CO_2 und 0,1215 H_2O.
3. 0,1634 Grm. mit CaO geglüht gaben 0,1597 AgBr.

	Berechnet		Gefunden		
	$C_9H_{13}Br$	$C_{10}H_{15}Br$	1.	2.	3.
C	53,7	55,8	52,9	52,7	—
H	6,5	7,0	6,5	6,7	—
Br	39,8	37,2	—	—	41,6
	100,0	100,0.			

Der von mir bereitete Kohlenwasserstoff, dem ich vorläufig der Kürze wegen den Namen *Carpen* beilege, ist dünnflüssig, leichter als Wasser, leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Sein Geruch erinnert einerseits an den des Terpentinöls und andererseits an den des Styrols. Er absorbirt sehr begierig Sauerstoff aus der Luft, verhält sich dabei ungefähr wie die Terpene und bildet bei der Oxydation einen harzartigen amorphen Körper. Zufällig bemerkte ich diefs zu meinem Nachtheil auf folgende Weise. Der ganze Vorrath von Carpen, welchen ich besafs, hatte in einem nicht genau geschlossenen Fläschchen 22 Tage hindurch gestanden; während dieser Zeit war das Präparat merkbar dickflüssiger geworden. Bei der Rectification fing es an weit unterhalb 155° C. plötzlich heftig Gas zu entwickeln, und diese Reaction hielt noch einige Zeit an, nachdem die Wärmequelle entfernt war. Bei der darauf folgenden Destillation blieb in der Retorte ein harziger Rückstand.

Um mich zu überzeugen, dafs wirklich Sauerstoff aufgenommen war, wurde der Rückstand noch einige Tage lang auf einem flachen Uhrglase der Luft ausgesetzt, darauf einige Stunden auf einem Wasserbad erwärmt und endlich analysirt.

Der ganze Rückstand im Betrage von 0,1193 Grm. gab 0,3255 CO_2 und 0,1063 H_2O.

Hieraus berechnet man:

C	74,4
H	9,9
O	15,7
	100,0.

Diese Zahlen zeigen, dafs eine erhebliche Sauerstoffabsorption in der That stattgefunden hat. Setzen wir voraus, dafs bei der Oxydation des Carpens derselbe chemische Procefs vorgeht, wie der Bildung von Sylvinsäure, Pininsäure und Pimarsäure aus einigen Terpenen, so mufs die Formel der aus Carpen entstandenen Harzsäure $C_{18}H_{26}O_2$ sein, und die Bildung derselben müfste dann stattfinden nach der Formel :

$$2(C_9H_{14}) + 3O = C_{18}H_{26}O_2 + H_2O,$$

analog mit

$$2(C_{10}H_{16}) + 3O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O.$$

Die Formel $C_{18}H_{26}O_2$ erheischt indessen 78,8 pC. C und 9,5 pC. H und kann also nicht die wahre sein. Nimmt man dagegen an, dafs die Oxydation ohne Bildung von Wasser vorgeht, oder dafs das entstandene H_2O sogleich von der entstandenen Harzsäure fixirt wird, so ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Procentzahlen sehr befriedigend :

	Berechnet	Gefunden
C_{18}	74,0	74,4
H_{28}	9,6	9,9
O_3	16,4	—
	100,0.	

Aus allem bisher Gesagten erhellt jedenfalls zur Genüge, dafs der von mir gefundene Kohlenwasserstoff C_9H_{14} sich den Terpenen $C_{10}H_{16}$ sehr analog verhält. Wie nun aber Citronenöl und Terpentinöl nach den letzten Untersuchungen von Oppenheim*) als Cymolbihydrüre zu betrachten sind, so ist wahrscheinlich das Carpen C_9H_{14} ein gleiches, zu einem der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} gehörendes Additionsproduct. Es ist, wie ich glaube, das erste Beispiel einer Art von Terpenen mit 9 Atomen Kohlenstoff. Bisher sind zwar dergleichen Verbindungen in der Natur noch nicht aufgefunden wor-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 94 und 628.

den; aber Nichts steht der Möglichkeit ihres Vorhandenseins entgegen. Die Untersuchungen, welche von einigen Chemikern über die Additionsproducte der aromatischen Reihe angestellt sind, rechtfertigen vielmehr die Vermuthung, dafs die Terpene nur besondere Fälle von Combinationen vorstellen, welche in der allgemeinen Formel $C_{6+x}H_{8+2x}$ begriffen sind.

Den zu dieser Rubrik gehörenden Kohlenwasserstoffen würde man folgende Namen beilegen können :

C_7H_{10} Toluterpene
C_8H_{12} Xyloterpene
C_9H_{14} Cumoterpene
$C_{10}H_{16}$ Cymoterpene.

Nach einer noch allgemeineren Auffassung würden alle diese Verbindungen zusammen nur noch eine Abtheilung der ganzen Reihe von aromatischen Additionsproducten bilden, deren Formeln sind :

$$C_{6+x}H_{8+2x}$$
$$C_{6+x}H_{10+2x}$$
$$C_{6+x}H_{12+2x}$$

in welchen x keinen gröfseren Werth haben kann als 6.

Zur letzten dieser Abtheilungen müfste der Kohlenwasserstoff C_8H_{16} gebracht werden, welcher von Felix Wreden *) durch Reduction von Isoxylol mittelst Jodwasserstoffs erhalten wurde und der, eben so wie die Terpene und das Carpen, begierig Sauerstoff absorbirt. Es wäre sehr interessant, zu untersuchen, ob die Oxydation der Verbindung C_8H_{16} an der Luft ebenfalls mit der Bildung eines harzähnlichen Körpers endet.

Kehren wir indessen zu unserem Carpen zurück.

Die geringe Menge, welche mir davon nach den oben beschriebenen Experimenten übrig geblieben war, gestattete mir nicht, durch Oxydationsversuche in gröfserem Mafsstabe

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 609.

dessen Constitution zu erforschen. Später hoffe ich die Gelegenheit zu finden, auf diesen Gegenstand zurückzukommen und, falls ich eine gröfsere Menge des Podocarpusharzes bekommen kann, die noch übrig gebliebenen Lücken auszufüllen. Es sei mir jetzt erlaubt, hier das Ergebnifs einiger in kleinem Mafsstab angestellter Oxydationsversuche mitzutheilen.

Ungefähr 1½ CC. Carpen wurden in einem Apparat mit rückfliefsendem Kühler 6 bis 8 Stunden hindurch der Einwirkung eines kochenden Gemisches von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure überlassen; darauf wurde der noch übrig gebliebene Kohlenwasserstoff abdestillirt. Um zu erfahren, ob das Carpen durch die Oxydation vielleicht in einen Kohlenwasserstoff der Formel C_9H_{12} verwandelt war, wurde mit der wieder gewonnenen Substanz eine Analyse vorgenommen. Das Ergebnifs war folgendes :

0,2134 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,6862 CO_2 und 0,2170 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
	C_9H_{14}	C_9H_{12}	
C	88,5	90,0	87,7
H	11,5	10,0	11,3
	100,0	100,0	99,0.

Hieraus ersieht man, dafs Carpen durch Erhitzung mit Chromsäurelösung oxydirt wird, ohne vorher in eine wasserstoffärmere Substanz umgebildet zu werden. Denn reducirt man die erhaltenen Zahlen auf 100, so bekommt man 88,6 pC. C und 11,4 pC. H, also gerade die Procentzahlen des Carpens C_9H_{14}.

Die Oxydation wurde jetzt mit dem Reste des Carpens fortgesetzt; der Kohlenwasserstoff wurde Anfangs mit einer relativ geringen Menge des Oxydationsgemisches erhitzt und es wurde erst dann mehr davon zugefügt, wenn die Flüssigkeit im Kolben eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Nach jedem Zusatz der oxydirenden Flüssigkeit hatte eine ziem-

lich heftige Entwickelung von Kohlendioxyd statt, welche jedoch bald aufhörte. Die Oxydation ging im Allgemeinen schnell von statten und es wurden beträchtliche Mengen Chromsäure erfordert, um die geringe Menge Carpen zu oxydiren. Als der Kohlenwasserstoff ganz verschwunden war, hatte sich kein weifser Niederschlag gebildet. Die grüne Flüssigkeit, welche sehr stark nach Essigsäure roch, wurde nach vollständigem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Flüssigkeit hinterliefs nach dem Verdampfen Nichts anders als ein wenig Essigsäure. Aus der grünen Flüssigkeit wurde zuletzt durch Kalilauge das Chromoxyd präcipitirt, das Ganze filtrirt und in der ablaufenden klaren Lösung vergebens nach einer aromatischen Säure gesucht.

Eine Oxydation von $^1/_2$ CC. Carpen mit einem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. und 3 Th. Wasser lieferte kein besseres Resultat; nachdem der Kohlenwasserstoff verschwunden war, schied sich beim Erkalten der Flüssigkeit nichts anderes ab, als eine äufserst geringe Menge eines dicken gelben Oels, wahrscheinlich einer Nitroverbindung. Die gelbe saure Flüssigkeit wurde beim Sättigen mit Kali braunroth; nach dem Verdampfen der neutralen Lösung krystallisirte Salpeter und aus der letzten Mutterlauge wurde durch verdünnte Salpetersäure eine Spur einer gelbbraunen, undeutlich krystallinischen Substanz abgeschieden, vielleicht einer aromatischen Nitrosäure.

Aus den Ergebnissen obiger Versuche glaube ich mit Gewifsheit annehmen zu können, dafs bei der Oxydation des Carpens *keine* Terephtalsäure gebildet wird. Die geringe Menge des verbrauchten Materials gestattete nicht, über die Bildung oder Nichtbildung irgend einer anderen aromatischen Säure zu entscheiden.

Schliefslich erwähne ich noch, dafs aus dem Carpen durch Einwirkung von Brom zwei Substitute $C_9H_{13}Br$ und $C_9H_{12}Br_2$

abgeleitet werden können. Ersteres ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, letzteres dagegen wird allmälig unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Bildung dunkel gefärbter Producte zersetzt. Die Dämpfe beider Bromüre greifen, zumal wenn sie mit anderen flüchtigeren Stoffen verdampfen, die Schleimhaut von Nase und Augen sehr stark an; daher ist grofse Vorsicht bei der Behandlung der oben genannten Präparate anzurathen.

B. *Parakresol (α-Kresol).*

Wie oben schon erörtert ist, bestand das Destillat B aus einer in Wasser untersinkenden ölartigen Flüssigkeit von phenolartigem Geruch. Um ihre Natur zu erforschen wurde sie in einer besonders dazu angefertigten kleinen Retorte fractionirt. Nachdem unter heftigem Stofsen erst ein wenig Wasser verdampft war, stieg die Temperatur in wenigen Secunden bis 202° C., und es destillirten ungefähr $2^1/_2$ CC. einer hellbraunen Flüssigkeit über. Das Thermometer stieg darauf plötzlich bis oberhalb 300° und endlich blieb eine schwarze kohlige Masse zurück.

Eine Analyse des bei 202° C. übergegangenen Präparats gab folgendes Ergebnifs.

0,1748 Grm. gaben 0,4983 CO_2 und 0,1262 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_7	77,8	77,8
H_8	7,4	8,0
O	14,8	—
	100,0.	

Die erhaltenen Zahlen kommen mit der Zusammensetzung des Kresols, wie man sieht, sehr gut überein; nur der Wasserstoffgehalt ist etwas zu hoch gefunden. Der Umstand, dafs bei der Behandlung der phenolartigen Substanz ein eigenthümlich unangenehmer Harngeruch wahrgenommen wurde, der sogar den Kleidern hartnäckig anhing, liefs mich vermuthen,

dafs ich es mit dem α-Kresol von Engelhardt und Latschinoff zu thun hatte. Ich konnte indessen das geringe mir zu Gebote stehende Material in einer Kältemischung nicht zum Krystallisiren bringen, auch nicht, wenn ich ein Körnchen des aus α-toluolsulfonsaurem Kalium bereiteten festen α-Kresols hineinwarf.

Der beobachtete Siedepunkt und der eigenthümliche Geruch des Präparats waren andererseits so überzeugend, dafs ich glaubte das Nichtkrystallisiren dem Einflusse fremder Beimischungen (z. B. einer geringen Menge eines höheren Phenols) zuschreiben zu müssen. Dafs ich Recht hatte, erwies sich bald bei der Behandlung des Präparats mit Benzoylchlorid, wodurch nach Engelhardt und Latschinoff*) ein für jedes Kresol charakteristisches Benzoylderivat gebildet wird.

Nachdem die Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschufs von Chlorbenzoyl eine halbe Stunde lang gekocht war (wobei sich erst eine zähe schwarze Masse in geringer Menge an der Wand des Gefäfses abgesetzt hatte), wurde das Gemenge erkalten gelassen und erstarrte bald fast vollständig zu einem Krystallbrei. Dieser wurde zwischen Fliefspapier geprefst und nachher in siedendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten schieden sich körnige Krystalle ab, welche einen Schmelzpunkt von ungefähr 68° C. hatten.

Die Analyse derselben gab folgende Ergebnisse :

1. 0,1985 Grm. gaben 0,5776 CO_2 und 0,1048 H_2O.
2. 0,2003 Grm. gaben 0,5826 CO_2 und 0,1051 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_{14}	79,3	79,3	79,3
H_{12}	5,7	5,9	5,8
O_2	15,0	—	—
	100,0.		

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 615.

Das Präparat war also wirklich Benzoyl-α-Kresol; denn Engelhardt und Latschinoff fanden den Schmelzpunkt desselben bei 70° C. liegend, den des Benzoyl-γ-Kresols bei 38° C. und beschreiben das Benzoyl-β-Kresol als eine Flüssigkeit.

C. *Phenolartige Substanz* $C_{16}H_{20}O$ *(Hydrocarpol).*
Phenolartige Substanz $C_{15}H_{12}O$ *(Methanthrol).*

Die dickflüssige Masse, welche bei der Destillation des rohen Theers mit Wasser zurückgeblieben war, enthielt, wie sich bei einem vorläufigen Versuche herausstellte, noch eine geringe Menge Parakresol und begann bei Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck bei 230° C. zu sieden; die Temperatur stieg aber bald bis weit oberhalb 360° C. und endlich destillirte eine dicke gelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem Geruch über.

Um Zersetzung und Oxydation so viel wie möglich zu vermeiden, wurde die Hauptmasse des Theers im Vacuo destillirt; diese Operation mufste wegen der äufserst geringen Spannung der sich entwickelnden Dämpfe Tage lang fortgesetzt werden und wurde durch den Besitz einer mittelst der Dampfmaschine in Bewegung gehaltenen Luftpumpe wesentlich erleichtert.

Die dicke Flüssigkeit fing bei ungefähr 90° C. zu sieden an; die Temperatur stieg aber bald bis zu 218° C., blieb einige Stunden hindurch fast constant auf 220° C. und erhöhte sich zuletzt bis auf 250° C.; es war dann nicht mehr möglich die Destillation mit Erfolg fortzusetzen. Als die Temperatur von 230° C. erreicht war, trat unerwartet der hindernde Umstand hervor, dafs die Flüssigkeit in der Retorte bei einer sehr geringen Verminderung des Luftdruckes (in Folge der Hebung des Pumpenstiefels) plötzlich sehr stark aufschäumte und spritzte, so dafs das Destillat stark verunreinigt wurde. Nach

einigen vergeblichen Bemühungen gelang es mir endlich, diesen Uebelstand zu beseitigen, nämlich durch das Hineinwerfen von so viel Cokestücken in die Retorte, dafs diese ungefähr $1^1/_2$ Centimeter aus der Flüssigkeit hervorragten. Der sich bildende Schaum wurde jetzt an den hervorragenden Cokestücken gebrochen und übte keinen weiteren Einflufs auf die Reinheit des Destillates aus.

Das Destilliren des Theers im Vacuo war eine sehr zeitraubende Arbeit. Die Dämpfe der zu verflüchtigenden Substanzen hatten eine so geringe Spannung, dafs ich in einer Stunde bei 220° C. kaum $^1/_2$ CC. Destillat erhielt. Als die Temperatur von 230° erreicht war und ich ungefähr 30 CC. eines hellgelben phenolartigen Körpers im Recipienten gesammelt hatte, ging die Operation noch langsamer von Statten, und ich entschlofs mich sodann, die Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck fortzusetzen.

Die hierbei auftretenden Erscheinungen wurden mir erst später erklärlich; ich will sie jedoch hier kurz beschreiben.

Beim allmäligen Erhitzen des letzten Rückstandes aus der Retorte unter gewöhnlichem Luftdruck bekam ich bald, als der Siedepunkt erreicht war, ein ziemlich flüssiges Destillat, ganz verschieden von dem im Vacuo bei 220° aufgefangenen Product. Als der Inhalt der Retorte sich bis auf 2 bis 3 CC. vermindert hatte, wurde das Destillat von Neuem *weniger* flüssig; der gröfste Theil der jetzt überkommenden zähen Masse setzte sich im Retortenhalse ab, und erstarrte bald zu einer deutlich krystallinischen Substanz.

Die Destillation war jetzt beendigt, und in der Retorte war nur eine geringe Menge einer porösen Kohle hinterblieben, die an Schwefelkohlenstoff eine Spur eines sehr stark fluorescirenden Körpers (wahrscheinlich eines Kohlenwasserstoffes) abgab. Die Temperatur, bei welcher die Bildung des leichter flüssigen Destillates vor sich geht, liegt jedenfalls

oberhalb 360° C. und im letzten Stadium der Destillation ist die Temperatur schon so hoch, dafs das (Natron-)Glas der Retorte erweicht.

Das schon öfter erwähnte flüssige Destillat besteht aus einem Gemenge dreier Substanzen, nämlich aus :

1. Carpen (C_9H_{14}).
2. Parakresol.
3. Der im Vacuo bei 220° C. siedenden phenolartigen Substanz (siehe oben).

Die Trennung dieser drei Körper wurde oben schon ausführlich besprochen. Es genügt daher, hier kurz mitzutheilen, dafs die Anwesenheit des Carpens durch eine Bestimmung des Siedepunktes (155° C.) und eine Elementaranalyse des mit Kali gereinigten Präparates bestätigt wurde, dafs das als Gemengtheil auftretende Parakresol an seinen charakteristischen Eigenschaften und dem Schmelzpunkte seines Benzoylderivates und der dritte Bestandtheil an seinen physischen Eigenschaften (Siedepunkt im Vacuo, u. s. w.) und den Ergebnissen der Analyse erkannt wurden.

Der Umstand, dafs die Siedepunkte des Carpens und Parakresols viel niedriger sind als der Siedepunkt der bei 220° C. im Vacuo überdestillirenden phenolartigen Substanz nöthigt uns zu der Annahme, dafs der Rückstand in der Retorte unter dem Einflufs der hohen Temperatur sich allmälig zersetzt und als Zersetzungs*producte* Carpen und Parakresol liefert. Wir werden jedoch bald sehen, dafs auch die zuletzt überdestillirende *feste* Substanz ebenfalls aus der Zersetzung des die Hauptmasse des Rückstandes bildenden Körpers hervorgegangen sein mufs.

Wir gehen jetzt zur Beschreibung der bei 220° im Vacuo destillirenden phenolartigen Substanz über, der wir den Namen

Hydrocarpol, $C_{16}H_{20}O$,

beilegen. Ich erhielt sie als eine gelbliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, deren Consistenz der des venetianischen Terpentins ungefähr gleich war und die einen schwachen aber sehr eigenthümlichen aromatischen Geruch verbreitete, ganz verschieden von dem des Phenols oder Kresols.

Im reinen Zustande ist diese Substanz wahrscheinlich ungefärbt; aber es ist schwierig, sie ganz frei von fremden Beimengungen zu erhalten. Sie färbt sich an der Luft allmälig dunkler, ohne dafs ihre Zusammensetzung dabei erheblich geändert wird.

Das Hydrocarpol löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist, Aether, Benzol und besonders in Schwefelkohlenstoff. Von Kalilauge wird es leicht aufgenommen und aus der Lösung durch verdünnte Salzsäure wieder abgeschieden.

Durch Kochen mit Salpetersäure entsteht aus Hydrocarpol ein leicht zersetzbares und äufserst schwierig in braunrothen Körnern aus Weingeist krystallisirendes Nitroproduct, dessen Geruch an Moschus erinnert.

Die Analysen der bei 220° C. im Vacuo übergegangenen Verbindung lieferten folgende Ergebnisse :

1. 0,1875 Grm. gaben 0,5780 CO_2 und 0,1501 H_2O.
2. 0,2147 Grm. gaben 0,6630 CO_2 und 0,1719 H_2O.
3. 0,2070 Grm. gaben 0,6386 CO_2 und 0,1656 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
C_{16}	84,2	84,1	84,2	84,1
H_{20}	8,8	8,9	8,9	8,9
O	7,0	—	—	—
	100,0.			

Hydrocarpol habe ich diese Substanz deshalb genannt, weil sie ohne Zweifel zu den sogenannten Additionsproducten der aromatischen Reihe gehört. Ich werde später zeigen, dafs die Podocarpinsäure und die Verbindung $C_{16}H_{20}O$ als

Derivate des Diphenyls betrachtet werden können. Denkt man sich nun aber den Wasserstoff aus $C_{12}H_{10}$ durch Alkoholradicale C_nH_{2n+1} ersetzt, und zwar so, dafs eine gesättigte Verbindung mit 16 Atomen Kohlenstoff resultirt, so mufs deren Formel sein $C_{16}H_{18}O$; diesen Körper könnten wir kurzweg Carpol nennen und in Einklang damit betrachte ich die Verbindung $C_{16}H_{20}O$ als einen relativ mit Wasserstoff übersättigten Körper aus der aromatischen Reihe.

Höchst merkwürdig ist die Zersetzung, welcher das Hydrocarpol beim Erhitzen auf 360 bis 400° C. unterliegt. Bringt man in ein kleines Retörtchen einige Gramme desselben und erhitzt mittelst einer kleinen Gasflamme, so dafs die Substanz eben in's Kochen geräth, so bilden sich allmälig einfachere und zum Theil flüchtigere Verbindungen, und zwar dieselben, welche wir oben schon als Zersetzungsproducte des letzten Rückstandes aus der Retorte kennen gelernt, nämlich Carpen, Parakresol und eine feste phenolartige Substanz von ziemlich hohem Schmelzpunkt.

Diese Thatsache macht es wahrscheinlich, dafs der letzte Theil des dicken Theeres, der sich, wie aus dem oben Mitgetheilten erhellt, beim Erhitzen dem Hydrocarpol völlig gleich verhielt, zum gröfsten Theil daraus bestand.

Ich kann nicht umhin, zu bemerken, dafs die Zersetzung des Hydrocarpols unter dem Einflufs der Wärme äufserst langsam vor sich geht und unvollständig ist; denn mit den flüchtigeren Zersetzungsproducten Carpen und Parakresol geht stets eine sehr ansehnliche Menge Hydrocarpol *) mit über, und erst zuletzt kommt der mehrmals angedeutete feste phenolartige Körper zum Vorschein.

---

*) Zugleich bildet sich Methan CH_4 und eine *sehr geringe* aber deutlich wahrnehmbare Menge Wasser.

Ich habe mich vergeblich bemüht, eine glattere und vollständigere Spaltung des Hydrocarpols mittelst eines einfachen Processes zu erreichen. Besonders bezweckte ich eine Zersetzung nach der Formel :

$$C_{16}H_{20}O = C_7H_8O + C_9H_{12},$$

weil mir das Studium des Kohlenwasserstoffs C_9H_{12} wahrscheinlich über die Constitution des Carpens C_9H_{14} einige Aufklärung geben konnte.

Viel versprechend schien mir die von Engelhardt und Latschinoff bei ihren Untersuchungen über das Thymol *) befolgte Methode, wodurch sie in den Stand gesetzt wurden, die Constitution dieses Körpers zu erklären. Sie erhitzten das Thymol nämlich mit Phosphorpentoxyd und führten dadurch eine Spaltung in Propylen und γ-Kresol in Verbindung mit Phosphorsäure herbei.

Aus dem gebildeten phosphorsauren γ-Kresol konnte dann durch Erhitzung mit Kali γ-Kresol abgeschieden werden. Der Beweis, dafs letzterer Körper beim Schmelzen mit Kali Oxybenzoësäure liefert, wurde erst später von Barth **) geliefert.

Nach dem Vorbilde der genannten russischen Chemiker erhitzte ich Hydrocarpol mit 1/5 seines Gewichtes an P_2O_5. Die Reaction ging erst bei hoher Temperatur vor sich, aber übrigens bei einiger Uebung ziemlich leicht von statten. Bei allmälig steigender Hitze konnte ich die Anfangs eintretende Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff verhindern, und ein zwar dürftiges flüssiges Destillat sammeln, bevor die Masse in der Retorte verkohlte. Das Destillat hatte den unangenehmen Geruch des Phosphorwasserstoffs, aber verlor ihn sogleich durch Erwärmen mit einer schwachen Chromsäurelösung.

---

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 621.

) Diese Annalen **154, 361 ff.

In dieser Weise gereinigt war daraus leicht durch Destillation mit Wasser eine leichte Flüssigkeit abzuscheiden, welche sich nach ihrer Zusammensetzung und ihren physischen Eigenschaften (Siedepunkt 155° C.) als Carpen erwies.

0,2146 Grm. dieser Substanz gaben 0,6923 CO_2 und 0,2146 H_2O.

	Berechnet C_9H_{14}	Gefunden
C	88,5	88,0
H	11,5	11,1
		99,1.

Der Rückstand lieferte später bei anhaltendem Kochen mit Wasser sehr spärliche Tropfen einer oberhalb 360° siedenden Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen schwachen Geruch und grofse Analogie mit dem von Scrugham entdeckten phosphorsauren Phenol besafs und wohl Nichts anderes sein konnte, als phosphorsaures Parakresol. Wie die Scrugham'sche Verbindung lieferte sie beim Sieden mit Salpetersäure ein phosphorhaltiges Nitroproduct.

Nach Allem, was schon über die Zersetzung des Hydrocarpols unter dem Einflusse der Wärme mitgetheilt wurde, ist es wahrscheinlich, dafs auch eine geringe Menge phosphorsaures Methanthrol sich gebildet, jedoch infolge der sehr hohen Temperatur, welcher die Retorte zuletzt ausgesetzt war, sich wieder zersetzt habe.

Festes Phenol, $C_{15}H_{12}O$ *(Methanthrol).*

Die feste phenolartige Substanz, welche sich bei der langsamen Zersetzung des Hydrocarpols durch Hitze bildet und im letzten Stadium der Destillation auftritt, läfst sich in Folge ihrer geringen Flüchtigkeit leicht isoliren. Bei der Destillation erhielt ich sie in geringer Menge fast ganz rein, und zwar auf diese Weise, dafs ich den Hals der Retorte erst stark erhitzte, um anhängendes Hydrocarpol möglichst vollständig abfliefsen zu lassen, und ihn dann später gleichsam mit kleinen Mengen des geschmolzenen festen Phenols auszuspülen.

Der so bereitete Körper war fast ganz weifs und nur durch eine sehr kleine Menge einer nicht in Kali löslichen Substanz verunreinigt. Letztere wurde leicht durch Schütteln der Kalilösung mit Aether entfernt. Aus der Lauge wurde nachher mit Schwefelsäure das Phenol wieder abgeschieden und durch Schütteln mit Aether gröfstentheils isolirt; ein kleiner Theil setzte sich jedoch nach langem Stehen aus der ätherhaltigen wässerigen Lösung in der Form einer wolligen oder filzartigen undeutlich krystallinischen Masse ab. Die ätherische Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade eine ölartige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrte; letztere schmolz ebenso wie die wolligen Krystalle bei 122° C. und zeigte sich mit letzteren überhaupt in jeder Hinsicht identisch.

Die Analyse der Substanz gab folgende Ergebnisse :

0,1815 Grm. gaben 0,5738 CO_2 und 0,0978 H_2O.

Berechnet		
$C_{15}H_{12}O$	$C_{16}H_{14}O$	Gefunden
86,5	86,5	86,1
5,8	6,3	6,0
7,7	7,2	—
100,0	100,0.	

Man sieht, dafs die erhaltenen Zahlen mit einer der beiden Formeln $C_{15}H_{12}O$ und $C_{16}H_{14}O$ sehr gut stimmen, aber doch noch besser mit der ersteren als mit der letzteren, wobei vor Allem in Betracht gezogen werden mufs, dafs ich mich wegen der nahen Uebereinstimmung der zwei Formeln bemüht habe, die Analyse so genau wie möglich auszuführen *).

Es sind jedoch noch andere wichtigere Gründe, welche mich dazu führten, die Formel $C_{15}H_{12}O$ für die wahrscheinlichere zu halten, nämlich :

*) Der Mangel an *reinem* Material gestattete mir nicht, mehrere Analysen auszuführen. Die Menge des *unreinen* Präparates war zu gering, um eine fractionirte Destillation vorzunehmen.

1. Dafs bei der Destillation der Podocarpinsäure mit Zinkstaub Methanthren entsteht, dessen Formel $C_{15}H_{12}$ mit $C_{15}H_{12}O$ in einem einfachen Verhältnisse steht.

2. Dafs bei Annahme der Formel $C_{15}H_{12}O$ die Bildung von Methan bei der trockenen Destillation der Podocarpinsäure (siehe unten) und bei der Zersetzung des Hydrocarpols durch Hitze sich besser erklären läfst, als bei Annahme der Formel $C_{16}H_{14}O$.

3. *Uebersicht der bei der trockenen Destillation des Calciumpodocarpats erhaltenen Ergebnisse.*

Aus dem bisher Mitgetheilten erhellt, dafs das Calciumpodocarpat bei der trockenen Destillation vorzüglich drei flüchtige Zersetzungsproducte liefert, nämlich :

1. Carpen, C_9H_{14},
2. Parakresol, C_7H_8O,

und 3. Hydrocarpol, $C_{16}H_{20}O$.

Eine Vergleichung der beiden ersten Formeln mit der Formel der Podocarpinsäure zeigt uns sofort eine sehr einfache Relation, welche durch die folgende Zersetzungsformel ausgedrückt werden kann :

$$C_{17}H_{22}O_3 = CO_2 + C_7H_8O + C_9H_{14}.$$

Vergleicht man weiter die Podocarpinsäure mit anderen aromatischen Oxysäuren von einfacher Zusammensetzung, z. B. mit der Salicylsäure, so stellt sich als wahrscheinlich heraus, dafs die Verbindungen C_7H_8O und C_9H_{14} Spaltungsproducte einer phenolartigen Substanz $C_{16}H_{22}O$ sind, welche theoretisch aus der Podocarpinsäure durch Elimination von CO_2 abgeleitet werden kann, eben so wie Phenol aus Salicylsäure durch Erhitzen mit Kalk bereitet werden kann.

Die Verbindung $C_{16}H_{22}O$ ist aber *nicht* von mir als Bestandtheil des bei der Erhitzung des Calciumpodocarpats entstehenden Theeres aufgefunden; wohl aber erhielt ich an ihrer

Stelle die wasserstoffärmere Verbindung $C_{16}H_{20}O$. Dieser Befund kann kaum einige Befremdung erwecken, wenn man erwägt, dafs schon das Hydrocarpol ein Additionsproduct ist, und dafs also eine Verbindung, welche *noch H_2 mehr* enthält, unter dem Einflusse der Wärme ihre labile Natur verrathen mufs. Die Bildung von Hydrocarpol läfst sich also einfach durch folgende Formel ausdrücken :

$$C_{16}H_{22}O = C_{16}H_{20}O + H_2.$$

Wahrscheinlich hängt es von der Temperatur ab, ob die letztere oder die in der ersten Formel angedeutete Zersetzung des unbekannten Körpers $C_{16}H_{22}O$ stattfinden wird.

Indessen ist die hier gegebene Anschauung nicht in ihrer Einfachheit auf unseren Fall anwendbar, wo nicht die reine Podocarpinsäure, sondern das Calciumsalz $C_{34}H_{42}CaO_6$ zersetzt wurde, dessen Formel *keine* so einfache Relation mit der der oben genannten Zersetzungsproducte darbietet.

Zieht man von der Formel des Calciumsalzes die Bestandtheile von 1 Mol. Calciumcarbonat ab, dessen Bildung bei der trockenen Destillation als *nothwendig* betrachtet werden kann, so bleibt noch im Ganzen $C_{33}H_{42}O_3$ übrig, und die Formeln der gefundenen Destillationsproducte schliefsen sich nur dann auf einfache Weise diesem Atomcomplexe an, wenn man annimmt, dafs bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes Kohlenoxyd gebildet wird.

In diesem Falle wäre die Zersetzung durch die folgenden Formeln darzustellen :

1. $C_{34}H_{42}CaO_6 = CaCO_3 + CO + C_{16}H_{22}O + C_{16}H_{20}O.$
2. $C_{16}H_{22}O = C_9H_{14} + C_7H_8O.$

Da aber die Erfahrung gezeigt hat, dafs die Menge $C_{16}H_{20}O$, welche entsteht, mindestens 6 bis 7 Mal gröfser ist, als die Summe von C_9H_{14} und C_7H_8O, so müfste man annehmen, dafs die Verbindung $C_{16}H_{22}O$, wie oben schon erörtert wurde, noch eine anderweitige Zersetzung in $C_{16}H_{20}O$ und H_2 erleiden kann.

Die Bildung des Methanthrols, welches nur als untergeordneter Bestandtheil des Theeres auftritt, mufs wohl das Resultat einer secundären Reaction sein, denn wir sahen oben, dafs durch längere Erhitzung von Hydrocarpol nahe beim Siedepunkt Methanthrol entsteht; wahrscheinlich kann der Vorgang bei dieser Zersetzung auf folgende Weise ausgedrückt werden :

$$3\,(C_{10}H_{20}O) = 2\,(C_7H_8O) + 2\,(C_9H_{14}) + C_{15}H_{18}O + CH_4.$$

Um die Richtigkeit der hier mitgetheilten Anschauung zu prüfen habe ich jetzt auch die bei der trockenen Destillation der reinen Podocarpinsäure entstehenden Zersetzungsproducte studirt, und dabei vorzüglich die entstehenden Gase in Betracht gezogen.

4. *Trockene Destillation der reinen Podocarpinsäure.*

Bei meinen ersten Untersuchungen über die Eigenschaften der Podocarpinsäure hatte ich bemerkt, dafs sie eine ziemlich hohe Temperatur (von mindestens 330° C.) ertragen kann, ohne sich zu zersetzen. Bei einem Versuch im kleinen Mafsstabe, wobei einige Gramm Harzsäure der trockenen Destillation unterworfen wurden, stellte sich heraus, dafs weit über 360° C. eine Zersetzung eintrat, welche sich dadurch kund that, dafs unter Verlust von wenig Wasser und nachherigem gelinden Sieden eine dickflüssige Masse überdestillirte, welche ich für ein Anhydrid hielt.

Als ich die Untersuchung der bei Erhitzung der freien Säure entstehenden Producte wieder aufnahm, erinnerte ich mich, dafs die Guajakharzsäure bei starker Erhitzung fast unverändert überdestillirt, bei langsamer und vorsichtiger Erhitzung dagegen zersetzt wird und Guajacol und Pyroguajacin liefert *), und es kam mir nicht unmöglich vor, dafs die Podo-

---

*) Hlasiwetz, diese Annalen **119**, 277 ff.

carpinsäure sich eben so verhalten und bei vorsichtiger Erhitzung eine tiefer greifende Spaltung erleiden würde.

Da mir viel daran gelegen war, auch die entstehenden gasförmigen Producte so viel wie möglich quantitativ zu bestimmen, mufste der Zersetzungsapparat in der Weise eingerichtet werden, dafs von den sich entwickelnden Gasen nichts verloren gehen konnte; und bei der Möglichkeit, dafs Kohlenoxyd und Methan darunter vorkämen, mufste die in dem Apparat anwesende Luft beseitigt werden, da diese sonst die gasometrische Untersuchung sehr erschweren würde. Dieser Zweck wurde sehr einfach durch das Durchleiten von reinem Kohlendioxyd vor und nach dem Versuch erreicht, welches später bei der Untersuchung auf CO, CH_4 u. s. w. mittelst einer Kalilösung absorbirt werden konnte.

Es versteht sich, dafs mit dieser Methode die Bestimmung des sich entwickelnden Kohlendioxyds sich nicht vereinigen liefs; und ich war also genöthigt die Menge desselben durch einige besondere Versuche zu ermitteln. Bei diesen letzteren benutzte ich eine kleine Retorte von ungefähr 20 CC. Inhalt, deren Hals mittelst eines Caoutchoucringes hermetisch mit einem kleinen Recipienten von gleichem Kaliber verbunden war. Im Tubulus der Retorte war mittelst eines durchbohrten Gummipfropfens eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre angebracht, die an dem einen Ende durch eine Caoutchoucröhre mit einem mit Luft gefüllten Gasbehälter in Verbindung stand; der Tubulus des Recipienten wurde auf ähnliche Weise mit den Trocken- und Absorptionsröhren in Verbindung gesetzt.

Zu einer CO_2-Bestimmung wurden 1 bis 2 Gramm Podocarpinsäure in das Retörtchen geschüttet, der Apparat zusammengefügt, das zu dem Luftreservoir führende Caoutchoucrohr mittelst eines Quetschhahnes geschlossen und jetzt die Substanz so lange erhitzt, bis die Retorte keine zersetzbare Substanz mehr enthielt. Schliefslich wurde so lange trockene

und CO_2-freie Luft durch den Apparat geführt, bis ich ganz sicher sein konnte, dafs alles CO_2 sich in den Absorptionsröhren (zwei Natronkalkröhren) gesammelt hatte.

Zum Auffangen der anderen sich entwickelnden Gase erhielt der Apparat folgende kleine Modification. Anstatt des Luftreservoirs wurde ein CO_2-Entwickelungsapparat mit der Retorte verbunden und der Tubulus des Recipienten wurde mit einem Gasentwickelungsröhrchen versehen, dessen freie Oeffnung in die Mündung eines gläsernen Simpson'schen Gasbehälters von etwa 1 Liter Inhalt gesteckt werden konnte. Es wurden wieder 1 bis 2 Gramm Harzsäure angewendet; bevor der gläserne Gasbehälter angelegt war, wurde während 1 bis $1^1/_2$ Stunden CO_2 durch den Apparat geleitet. Darauf wurde der Quetschhahn des CO_2-Apparates geschlossen, die Mündung des am Recipienten befestigten Gasentwickelungsröhrchens in die Mündung des mit Wasser gefüllten Simpson'schen Gasbehälters gesteckt und letzterer so tief in ein kleines kupfernes Gefäfs mit Wasser gestellt, dafs seine Mündung sich unter dem Niveau der Flüssigkeit befand. Jetzt wurde die Retorte erhitzt, als sich kein Gas mehr entwickelte, wurde CO_2 durchgeleitet, bis der Gasbehälter beinahe gefüllt war. Das noch im Retörtchen zurückgebliebene Gas wurde auf diese Weise ganz in den Gasbehälter getrieben. Um die im Simpson'schen Behälter angesammelte Gasmenge von CO_2 zu befreien, wurden jetzt in die Mündung *unter Wasser* schnell einige Stücke Kali geworfen, die Mündung darauf mit einem Caoutchoucpfropfen fest verschlossen und der Gasbehälter heftig geschüttelt und unter Wasser von Zeit zu Zeit durch Lüften des Pfropfens geöffnet; diefs wurde so oft wiederholt, bis keine Verminderung des Gasvolums mehr zu bemerken war.

Die Zersetzung der Podocarpinsäure unter dem Einflusse der Wärme erfordert viel Zeit und bleibt dennoch sehr unvollständig; denn es entsteht relativ viel Hydrocarpol und nur

eine sehr geringe Menge Carpen, Parakresol und Methanthrol. Läfst man die flüchtigen Destillationsproducte zurückfliefsen, so geht die Zersetzung immer langsamer vor sich, weil die Anwesenheit des sich allmälig anhäufenden Carpens und Parakresols den Siedepunkt der in der Retorte befindlichen Masse mehr und mehr erniedrigt. Ich fand es darum zweckmäfsig, die flüchtigen Substanzen nicht zurückfliefsen, aber sonst die Zersetzung so langsam wie möglich fortschreiten zu lassen.

Die geschmolzene Harzsäure fängt erst bei 330° C. an Gas zu entwickeln; diese Erscheinung wird jedoch erst in starkem Grade wahrnehmbar bei Temperaturen, für die das Quecksilberthermometer seine Dienste versagt.

Man kann sehr deutlich folgende Perioden bei der Zersetzung der Podocarpinsäure unterscheiden:

1. Die Harzsäure verliert eine geringe Menge Wasser, die sich im Halse der Retorte ansammelt (bei ungefähr 330° C.).

2. Es tritt Gasentwickelung ein und es destillirt eine dicke ölartige Flüssigkeit über (hauptsächlich Hydrocarpol). Allmälig bildet sich eine sehr geringe Menge Wasser (nach Schätzung etwa 3 bis 4 Centigramme auf 1 Gramm Harzsäure).

3. Die Gasentwickelung verlangsamt sich, das Ueberdestilliren flüchtiger Producte hört auf; es befindet sich zuletzt in der Retorte eine sehr geringe Menge einer Flüssigkeit, welche zwar mittelst einer kleinen Gasflamme von dem einen Ort zum anderen verjagt werden kann, aber sich nur sehr schwierig destilliren läfst; diese Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem fluorescirenden strahlig-krystallinischen Körper.

4. Es bleibt endlich, wenn die *ganze* Retorte bis zum Erweichen erhitzt wird, nur ein wenig Kohle zurück.

Wir werden sehen, dafs jede dieser Perioden ihre eigene Bedeutung hat und mit Hülfe der bei der Destillation des

Calciumpodocarpats beobachteten Erscheinung leicht zu erklären ist.

Vor allem habe ich versucht, das im Anfang der Reaction entweichende Wasser quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zwecke liefs ich das mit seinem Inhalt gewogene Retörtchen, wenn die Wasserbildung aufgehört hatte, erkalten, sog mittelst eines zusammengerollten Stückes Filtrirpapier vorsichtig die im Halse der Retorte befindlichen Wassertropfen auf und wog dann die Retorte von Neuem.

So fand ich, dafs die Harzsäure bei einer Temperatur von etwa 330° C. im Ganzen 3,1 bis 3,3 pC. Wasser verlor; eine Menge, welche gerade mit 1 Mol. H_2O auf 2 Mol. Harzsäure übereinstimmt.

Die Zersetzung fängt also mit der Bildung eines sogenannten alkoholischen Anhydrids an nach der Formel

$$2\,(C_{17}H_{22}O_3) = C_{34}H_{42}O_5 + H_2O.$$

Bei dem weiteren Erhitzen ist es also eigentlich dieses Anhydrid, das sich zersetzt.

Die Menge Kohlendioxyd, welche sich entwickelt, ist nicht immer gleich grofs; bei einigen Versuchen fand ich dafür

1. 8,5 pC.
2. 8,9 pC.
3. 9,2 pC.
4. 9,3 pC.

} vom Gewicht der Harzsäure,

also etwas mehr als 1 Mol. CO_2 auf 1 Mol. des Anhydrids (1 Mol. CO_2 wäre = 8 pC. vom Gewicht der Harzsäure); die weitere Untersuchung der von CO_2 befreiten gasförmigen Zersetzungsproducte lehrte, dafs keine Verbindungen der Gruppe C_nH_{2n} gebildet waren. Das Gas erlitt nämlich durch Schütteln mit schwachem Bromwasser keine Volumveränderung und die Farbenintensität der Bromlösung blieb ungeändert.

Ein vorläufiger Versuch zeigte weiter, dafs das Gas zum Theil von einer Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure absorbirt wurde und also Kohlenoxyd enthielt.

Auf folgende Weise habe ich einige quantitative Bestimmungen des bei der trockenen Destillation der Podocarpinsäure sich bildenden Kohlenoxyds ausgeführt. Das nach der Absorption von CO_2 durch Kali übergebliebene Gas wurde gemessen und ein Theil davon in eine Glasglocke über Quecksilber übergebracht. Mittelst einer Lösung von Caprochlorid in Salzsäure wurde aus der Probe das Kohlenoxyd absorbirt, nachher das rückständige Gas durch Kali von Salzsäuredämpfen befreit und gemessen. Aus dem reducirten Volum des Kohlenoxyds liefs sich die totale Menge leicht berechnen. So fand ich in zwei Proben :

1. 3,3 pC.
2. 3,5 pC. } des Gewichtes an Harzsäure,

übereinstimmend mit ungefähr 0,7 Mol. CO auf 1 Mol. Podocarpinsäureanhydrid.

Endlich habe ich mich überzeugen können, dafs das Gas, welches nach der Absorption von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd übrig geblieben war, nichts anderes war als Methan. Es verbrannte mit einer wenig leuchtenden Flamme und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

67 CC. des Gases (feucht gemessen bei 25° C. und 740 MM. Barometerstand) wurden über Natronkalk und Schwefelsäure und nachher über glühendes Kupferoxyd geleitet und gaben so 0,1104 Grm. CO_2 und 0,0870 H_2O.

Berechnet man aus dem Kohlendioxyd die damit übereinstimmende Menge CH_4, so findet man

	0,0401 Grm. CH_4.
Darin sind enthalten	0,0100 Grm. H
und es wurde gefunden	0,0097 Grm. H.

Das specifische Gewicht des Gases bei 25° C. läfst sich aus obenstehenden Daten berechnen; man findet dann :

67 CC. des gemessenen Gases sind = 63,2 CC. trockenes Gas bei 25° C. und 760 MM.

Diese wiegen 0,0401 Grm.,

also spec. Gew. des Gases bei 25° C. = 0,490 gefunden,

spec. Gew. von CH_4 bei 25° C. = 0,507 berechnet.

Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Zahlen ist für ein Experiment in so kleinem Mafsstab ziemlich befriedigend.

Die Gase, welche sich bei der Zersetzung der Podocarpinsäure unter dem Einflusse der Wärme entwickeln, sind also Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Methan.

Was die flüssigen Destillationsproducte anbelangt, so sind es dieselben, welche bei der Zersetzung des Calciumpodocarpates auftreten. Nur mufs bemerkt werden, dafs das Verhältnifs der verschiedenen Bestandtheile in beiden Fällen ein ganz anderes ist. Die reine Podocarpinsäure liefert nämlich fast ausschliefslich Hydrocarpol, wenig Methanthrol und nur Spuren von mit Wasser verflüchtigbaren Verbindungen.

Dafs das Hauptproduct wirklich Hydrocarpol ist, erhellt aus dem beim Sieden im Vacuum beobachteten Siedepunkt (220° C.) und aus den Ergebnissen folgender Analysen:

1. 0,2301 Grm. gaben 0,7087 CO_2 und 0,1863 H_2O.
2. 0,2012 Grm. gaben 0,6183 CO_2 und 0,1629 H_2O.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
C	84,2	84,0	83,8
H	8,8	9,0	9,0
O	7,0	—	—
	100,0.		

Die Menge der leicht flüchtigen Verbindungen war zu gering, um ihre Natur mit Sicherheit darzuthun; ich halte es jedoch für wahrscheinlich, dafs sie mit Carpen und Parakresol identisch sind. Besser gelang es mir, das Vorkommen von Methanthrol unter den (Seite 274 bei 3 erwähnten) letzten Destillationsproducten zu beweisen, und zwar durch die Löslichkeit in Kali und den Schmelzpunkt (120° C.).

Endlich sei noch bemerkt, dafs dem bei der Destillation der Podocarpinsäure erhaltenen Hydrocarpol ein eigenthümlicher Geruch hartnäckig anhängt, welcher dem aus Calciumpodocarpat bereiteten fremd ist. Dieser Geruch erinnert an den

der Destillationsproducte der Weinsäure; sie stammt wahrscheinlich von einer geringfügigen Beimengung her. Es ist mir nicht gelungen, die Natur derselben zu erforschen.

5. *Uebersicht der bei der trockenen Destillation der Podocarpinsäure erhaltenen Ergebnisse.*

Durch die unter 4 beschriebene Untersuchung ist erwiesen, dafs die Podocarpinsäure bei einer Temperatur von 330° C. gespalten wird in ein Anhydrid und Wasser nach der Formel :

$$2\,(C_{17}H_{22}O_3) = C_{34}H_{42}O_5 + H_2O,$$

und dafs dieses Anhydrid bei weiterer Erhitzung zersetzt wird in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Hydrocarpol, wobei als secundäre Producte auftreten Methan, Methanthrol und Wasser, und wahrscheinlich auch Carpen und Parakresol.

Versuchen wir indessen, diese Zersetzung in einer Formel auszudrücken, so stellt sich heraus, dafs diese nur dann aufgestellt werden kann, wenn wir auch Wasserstoff unter die Zersetzungsproducte aufnehmen. Wir hätten dann :

$$C_{34}H_{42}O_5 = CO + CO_2 + 2\,(C_{16}H_{20}O) + H_2.$$

Freier Wasserstoff ist indessen unter den sich entwickelnden Gasen nicht aufgefunden worden, und es bleibt also jetzt noch die Frage zu beantworten übrig, ob vielleicht dieser fehlende Wasserstoff (im Ganzen $^1/_{265}$! Th. des Gewichtes der Podocarpinsäure) in das eine oder andere der *secundären* Zersetzungsproducte eingetreten sein kann.

Wirklich glaube ich diese Frage bejahen zu müssen und es kommt mir wahrscheinlich vor, dafs die in der zweiten Zersetzungsperiode auftretende kleine Menge Wasser aus dem Wasserstoff gebildet wird, den wir vergebens suchen und der wohl wahrscheinlich von einem Molecul $C_{16}H_{22}O$ abgespalten wird. Der Sauerstoff dieses Wassers kann (wenigstens zum Theil) von Methanthrol herrühren, dafs durch Verlust von

O in Methanthren übergehen kann ($C_{15}H_{12}O + H_2 = C_{15}H_{12} + H_2O$). Hiermit bringe ich die Erscheinung in Einklang, dafs die allerletzten Destillationsproducte der Podocarpinsäure sehr stark fluoresciren und zum Theil aus einem inactiven Körper bestehen, welcher alle Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffs hat und wahrscheinlich Methanthren ist.

Zur Hauptsache thut alles dieses jedoch nichts; es ist möglich, dafs auch geringe Mengen anderweitiger Verbindungen gebildet werden, welche der Analyse entschlüpft sind. Mit dem oben Erörterten beabsichtigte ich nur, so viel wie möglich allen beobachteten Erscheinungen Rechnung zu tragen.

6. *Schlufsbetrachtungen über die Constitution der Podocarpinsäure.*

Wenn wir alle Thatsachen, welche zur Erklärung der Constitution der Podocarpinsäure beigebracht werden können, mit einander in Verbindung bringen, so kommen wir zu dem Schlufs, dafs die einfachste Structurformel für die untersuchte Substanz diese ist :

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\CO_2H\\CH_3\\C_9H_{15}\end{cases}$$

Ziehen wir jedoch in Betracht, dafs das Radical C_9H_{15} nach dem, was oben über das Carpen mitgetheilt wurde, einen Benzolkern enthalten mufs, so kommt es mir wahrscheinlich vor, dafs die Podocarpinsäure ein Derivat des Diphenyls ist und zwar ein zu den sogenannten Additionsproducten gehörendes. Die Ergebnisse der von mir beschriebenen Versuche weisen nämlich darauf hin, dafs die Podocarpinsäure H_4 mehr enthält als ein im gewöhnlichen Sinne aufgefafster aromatischer Körper.

So lange die Constitution des von mir gefundenen Carpens nicht bekannt ist, ist es nicht möglich, diese Idee durch eine Structurformel vollständig auszudrücken; aufserdem fehlt

uns aber noch die Kenntnifs hinsichtlich der Stellen, welche in der Verbindung von den Radicalen CO_2H, OH, CH_3 u. s. w. eingenommen sind. Nur eine Sache ist mit ziemlicher Gewifsheit ausgemacht, nämlich dafs das Radical OH dem Radical CH_3 gegenüber die Stelle einnimmt, welche gewöhnlich durch die Zahlen 1, 4 angedeutet wird.

Es scheint mir indessen nicht ganz unnütz zu sein, darauf hinzuweisen, wie die Structurformel der Podocarpinsäure ungefähr sein mufs. Dabei setze ich voraus, dafs das Carpen wirklich eine der den Terpenen analoge Constitution hat. Diese Verbindung mufs dann durch eine der folgenden Formeln dargestellt werden können :

$$\text{I. } C_6H_3(H_2)\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{array}\right. \qquad \text{II. } C_6H_4(H_2)\left\{\begin{array}{l}CH_3\\C_2H_5\end{array}\right. \qquad \text{III. } C_6H_5(H_2)\{C_3H_7$$

Diese drei Formeln schliefsen eine Menge Isomeriefälle ein, deren Zahl schwierig bestimmt werden kann, so lange unsere Kentnisse des von den überschüssigen H-Atomen (in den obigen Formeln zwischen ( ) gesetzt) auf die Structur der aromatischen Körper ausgeübten Einflusses noch so äufserst mangelhaft ist.

Für die Podocarpinsäure haben wir dann weiter die folgenden drei rohen Formeln :

$$\text{I. } \begin{array}{l}C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CO_2H\\OH_{(1)}\\CH_3{(4)}\end{array}\right.\\ \quad|\\ C_6H_2(H_4)\left\{\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{array}\right.\end{array} \qquad \text{II. } \begin{array}{l}C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CO_2H\\OH_{(1)}\\CH_3{(4)}\end{array}\right.\\ \quad|\\ C_6H_3(H_4)\left\{\begin{array}{l}CH_3\\C_2H_5\end{array}\right.\end{array} \qquad \text{III. } \begin{array}{l}C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CO_2H\\OH_{(1)}\\CH_3{(4)}\end{array}\right.\\ \quad|\\ C_6H_4(H_4)\{C_3H_7\end{array}$$

welche selbstverständlich eine sehr grofse Anzahl von Isomerieen einschliefsen.

Am ungezwungensten liefse sich die Spaltung des Calciumpodocarpates in $CaCO_3$, C_9H_{14} und C_7H_8O erklären aus einer Structur, wie sie die hier gezeichnete Figur zeigt, und wobei beachtet werden mufs, dafs die Anzahl, die Natur und

die Stelle der substituirenden Radicale (ausgenommen die zum Parakresol gehörenden CH_3 und OH) *ganz willkürlich* sind, und dafs die schematische Darstellung also nur annähernd die wahre Structur vorstellen kann :

```
            COOH
             |
             C
           //  \
      H—C      C—OH
         |      ||
  CH₃—C      C—H
           \\  /
             C
             |
.......................................
             |
             C
 CH₃\     /  |  \     /CH₃
      >C     |     C<
  H /        H        \H
     |          |     /CH₃
  H—C           C<
           \\  /      \H
             C
             |
             H
```

Aus dieser Figur ist ersichtlich, dafs der eine Benzolring bei der Zersetzung der Podocarpinsäure in der Hitze den dem anderen Ringe sich anschliefsenden Radicalen nur ein Atom Wasserstoff zu entziehen hat, um unter Verlust von CO_2 in Parakresol überzugehen.

Weiter bemerkt man, dafs das Stück C_9H_{15} nur noch eine doppelte Bindung übrig hat. Bei der Trennung der beiden Benzolringe müssen in dem sich abscheidenden Stücke C_9H_{14} zwei doppelte Bindungen vorkommen, weil einerseits dem Radicale C_9H_{15} ein Wasserstoffatom entzogen und andererseits bei der Trennung ein Kohlenstoffatom eine Affinitätseinheit frei bekommt.

Schliefslich will ich hier noch bemerken, dafs die Bildung des Methanthrens bei der Erhitzung der Podocarpinsäure aus obiger Structurformel, in Einklang mit der von Fittig hinsichtlich der Structur des Anthracens gegebenen Vorstellung sich leicht erklären liefse, zumal wenn es sich herausstellen würde, dafs das Methanthren ein Methylanthracen ist.

Ueber Cymole;

von *F. Beilstein* und *A. Kupffer*.

(Eingelaufen den 14. October 1873.)

Durch Behandeln des Camphers mit Phosphorsäureanhydrid erhielten Dumas und Péligot*) einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, den sie *Camphen* nannten. Delalande**) stellte daraus die Sulfosäure dar und analysirte einige Salze derselben. Gerhardt und Cahours***) schieden aus dem Römisch-Kümmelöl das Cymol $C_{10}H_{14}$ ab und erklärten dann †) dasselbe als identisch mit dem Camphen. Seitdem blieb diese Identität unangefochten, bis Riche und Bérard ††) fanden, dafs das Camphercymol, mit 4 Atomen Brom behandelt, leicht eine krystallisirte Verbindung liefert, während Kümmelölcymol in diesem Fall nur ölige Derivate giebt. Diefs veranlafste Fittig, beide Cymole einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen und in einer vorläufigen Mittheilung †††) erklärte er sich bestimmt für eine Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe. Eine eingehende Untersuchung führte ihn indessen zu einer anderen Schlufsfolgerung. Fittig, Köbrich und Jilke*) fanden nämlich, dafs nach dem Verfahren von Gerhardt**), welcher zum Zersetzen des Camphers Chlorzink statt Phosphorsäureanhydrid anwandte, aufser Cymol auch niedere und höhere Homologen desselben gewonnen

---

*) Berzelius, Jahresber. für 1839, 341.
) Diese Annalen **38, 342.
***) Daselbst **38**, 67.
†) Daselbst **38**, 345.
††) Daselbst **133**, 54.
†††) Zeitschrift für Chemie 1865, 289.
*) Diese Annalen **145**, 129.
) Gerhardt, Traité, **3, 608.

werden, so dafs es ihnen nicht gelang, den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ völlig rein und frei von anderen Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Andererseits war auch die Reindarstellung des Kümmelölcymols äufserst schwierig, weil das in dem Oele vorkommende Terpen durch fractionirte Destillation kaum zu entfernen war. Sie fanden den Siedepunkt des Camphercymols bei 174 bis 175° und denjenigen des Kümmelölcymols (nach E. Meusel) bei 178 bis 179°. Doch verhielten sich beide Kohlenwasserstoffe gleich gegen Brom. Die von Riche und Bérard beobachteten Krystalle erhielten sie nur aus nicht völlig gereinigtem Cymol. Die möglichst gereinigten Cymole lieferten nur ölige Bromderivate. Mit Salpeterschwefelsäure gaben beide kleine Mengen von Trinitrocymol. Das Barytsalz der Sulfosäure hielt stets 3 H_2O und endlich waren auch die Oxydationsproducte, Toluylsäure und Terephtalsäure, in beiden Fällen identisch. Fittig, Köbrich und Jilke halten in Folge dessen beide Cymole für „wahrscheinlich identisch.“ Der Umstand, dafs in keinem Falle ein völlig homogener Körper abgeschieden werden konnte, mufste diesem Schlusse die absolute Gewifsheit rauben, und daher sehen wir, dafs bis auf die letzte Zeit noch von α- oder β-Cymolen in der Literatur gesprochen wird und die Cymole meist nach ihrem Ursprung benannt werden. So z. B. von E. Czumpelik*), der nur Fittig's vorläufige Notiz gelesen, aber die ausführliche Abhandlung in den Annalen ganz übersehen hat. Czumpelik citirt nur Fittig's widersprechende Vorversuche und behauptet, Fittig halte α- und β-Cymol für verschieden. Wir sahen aber oben, dafs Fittig nun vom Gegentheil überzeugt ist, wie er denn in seinem Lehrbuche der organischen Chemie (8. Aufl., S. 264) die Cymole ohne weiteres als identisch abhandelt.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 481.

Zur Lösung einer theoretischen Frage über das Verhalten der Kohlenwasserstoffe sahen wir uns zu einigen Versuchen mit Cymol veranlafst, und diefs gab uns Gelegenheit nebenbei Cymole verschiedenen Ursprungs zu vergleichen. Unsere Beobachtungen zeigen, dafs beide Cymole vollkommen identisch sind. Es gelang uns, in einfachster Weise die Kohlenwasserstoffe verschiedensten Ursprungs völlig rein zu erhalten und die erhaltenen Resultate lassen daher an Schärfe nichts zu wünschen übrig.

I. *Kümmelölcymol.*

Die widersprechenden Angaben früherer Beobachter über Cymole lassen sich meist dahin zusammenfassen, dafs das Camphercymol viel leichter krystallisirte Derivate liefert, als das Kümmelölcymol. Diese Erscheinung wird durch die einfache Thatsache erklärt, dafs das Cymol im Römisch-Kümmelöl von einem *Terpen* begleitet ist, von dem es, der nahen Siedepunkte wegen, nicht durch Fractioniren allein getrennt werden kann. Dieses Terpen $C_{10}H_{16}$ hat bereits Warren*) beobachtet und durch fractionirte Condensation rein isolirt. Es siedet nach ihm bei 155,8° und hat bei 0° ein spec. Gew. = 0,8772. Das Vorkommen des Terpens im Kümmelöl bestätigte Fittig. Seitdem scheint diese Thatsache aber in Vergessenheit gerathen zu sein, denn nur so erklärt sich die vermeintliche Ueberführung des Cymols in Terpen **).

Die Menge des Terpens im Kümmelöl scheint zu schwanken, ganz fehlt es aber nie. In unseren Versuchen wurde das rectificirte Kümmelöl mit Aetzkali geschmolzen und das dabei überdestillirte Oel noch einmal auf schmelzendes Kali getropft. Dann wurde fractionirt und dabei eine erhebliche

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 667.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 439 u. 720.

Menge eines unter 170° siedenden Productes gewonnen. Nach wiederholter Destillation über Natrium zeigte das bei 160 bis 165° Aufgefangene die Zusammensetzung eines Terpens.

1. 0,2442 Grm. gaben 0,7892 CO_2 und 0,2768 H_2O.

2. 0,1623 Grm. gaben 0,5265 CO_2 und 0,1797 H_2O.

	Berechnet		Gefunden 1. (Siedep. 161,5°)	Gefunden 2. (Siedep. 165,3°)
C_{10}	120	88,2	88,1	88,5
H_{16}	16	11,8	12,6	12,3
	136	100,0.		

Die bei 170 bis 175° übergehenden Antheile enthielten noch ansehnliche Mengen Terpen. Zur Entfernung des letzteren wurde das rohe Cymol mit Schwefelsäure, der ein Viertel des Volums Wasser zugefügt war, geschüttelt. Eine solche Säure ist selbst beim Erwärmen ohne alle Einwirkung auf das Cymol, polymerisirt aber sehr gut das Terpen. Nach dem Abheben, Waschen, Trocknen und Auffangen des unter 180° Uebergehenden wurde dieselbe Operation noch zwei Mal mit dem flüchtigeren (unter 180° siedenden) Antheil wiederholt. Zum Schlufs wurde noch einmal mit einer kleinen Menge unverdünnten Vitriolöls unter Abkühlen geschüttelt. Nach H. Müller *) verbindet sich Cymol schon mit gewöhnlichem Vitriolöl bei starkem Schütteln und Erwärmen, wendet man aber nur wenig Vitriolöl an und vermeidet eine zu starke Erwärmung, so verliert man nur ganz unbedeutende Mengen Cymol durch Lösung in der Schwefelsäure. Ein derart mit Schwefelsäure gereinigtes Cymol siedet schon nach 2- bis 3-maligem Fractioniren ganz constant, und es war uns nicht schwer, eine ansehnliche Menge Cymol zu gewinnen, das vom ersten bis zum letzten Tropfen constant bei 175° überging.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 130.

1. 0,2501 Grm. gaben 0,8172 CO_2 und 0,2481 H_2O.

2. 0,2852 Grm. gaben 0,9297 CO_2 und 0,2810 H_2O.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_{10}	120	89,55	89,11	88,90
H_{14}	14	10,45	11,02	10,94
	134	100,00.		

Cymol siedet bei 175°. Specifisches Gewicht = 0,8708 bei 0° und bei 20,2° 0,8572. Es löst sich *vollständig* in rauchender Schwefelsäure.

II. *Camphercymol.*

Das von Pott*) entdeckte Verhalten des Camphers gegen Schwefelphosphor giebt ein vorzügliches Mittel ab, sich rasch reines Cymol in grofser Menge zu bereiten. Nach Dittmar und Kekulé**) soll man das Rohproduct mit Natronlauge schütteln und dann wiederholt fractioniren. Man umgeht aber diese zeitraubende Operation fast vollständig und erhält sofort ein völlig reines Cymol, wenn man das mit Natronlauge gewaschene Rohcymol mit kleinen Mengen Vitriolöl unter Abkühlung wiederholt durchschüttelt. Auf diese Weise entfernt man nämlich schon nach zweimaligem Schütteln den freien Campher, der im Cymol gelöst enthalten ist und durch Fractioniren nur schwer zu entfernen ist. Der Campher ist bekanntlich in concentrirter Schwefelsäure sehr leicht löslich. Es bedarf schliefslich nur einiger Destillationen, um ein Cymol zu erhalten, das ganz constant bei 175° siedet. Zur Zersetzung des Camphers wandten wir auf 1 Th. P_2S_5 2 Th. Campher an.

0,2405 Grm. gaben 0,7827 CO_2 und 0,2357 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	89,5	88,7
H_{14}	10,5	10,9
	100,0.	

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 121.

**) Diese Annalen 162, 339.

Specifisches Gewicht bei 0° = 0,8782.

Frühere Beobachter *) fanden für den *Siedepunkt* : 171,5° (Noad); 175° (Gerhardt und Cahours, Delalande, Lallemand); 177,5 (H. Kopp, corrigirt bei 743,7 MM.); 179,5° (corr. Warren**); 174 bis 178° (Louguinine***); 174 bis 175° (Dittmar und Kekulé, Fittig, Köbrich, Jilke). *Specifisches Gewicht* : 0,8576 (bei 16°, Noad); 0,860 bei 14° (Gerhardt und Cahours); 0,8778 bei 0° (H. Kopp); 0,8660 bei 15° (Mendelejeff†); 0,8772 bei 0° (Warren); 0,8705 bis 0,8768 bei 0° (Louguinine).

Ein vergleichendes Studium beider Cymole gegen verschiedene Reagentien führte zu vollkommen übereinstimmenden Resultaten. Gegen ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure verhielten sich beide Körper identisch.

Mit Brom konnten wir, wie Fittig, nur ölige Derivate darstellen. Dafs sich beide Cymole gegen Oxydationsmittel gleich verhalten, ist schon oben erwähnt. Am schärfsten liefs sich die Identität nachweisen durch die Untersuchung der Sulfosäuren.

III. *Cymolsulfosäuren.*

Das Cymol wurde bei gelinder Wärme in schwach rauchender Schwefelsäure gelöst und die nach 24 Stunden mit Wasser verdünnte Lösung mit Baryumcarbonat gesättigt.

1) *Barytsalze.* a) *Aus Kümmelölcymol.* Glänzende Blättchen halten 3 Mol. Krystallwasser, das nicht im Exsiccator entweicht.

---

*) Gmelin's Handbuch [1] 7, 177.

**) Zeitschrift für Chemie 1865, 667.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1867, 48.

†) Daselbst für 1860, 7.

1. 0,9586 Grm. gaben 0,0823 H_2O.
2. 18,3523 Grm. einer bei 16,2° gesättigten Lösung in Wasser gaben 0,1855 $BaSO_4$.
3. 7,9032 Grm. einer bei 17,5° gesättigten Lösung in Alkohol (90 pC.) gaben 0,398 Rückstand.

b) *Aus Camphercymol.* Glänzende Blättchen, verlieren das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, sondern bei 160°.

4. 0,6909 Grm. verloren bei 170° 0,0564 H_2O.
5. 18,8801 Grm. einer Lösung in Wasser bei 18,8° gaben 0,1979 $BaSO_4$.
6. 7,7159 Grm. einer Lösung in Alkohol (90 pC.) bei 17,5° gaben 0,3994 Rückstand.

	Berechnet		Gefunden 1. Aus Kümmelöl (a)	Gefunden 4. Aus Campher (b)
Ba	137	—	—	—
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2$	426	—	—	—
	563			
$3H_2O$	54	8,75	8,6	8,2
	617.			

	a)	b)
100 Theile H_2O lösen	2,503 (bei 16,2°)	2,599 (bei 18,8°)
100 Theile Alkohol (90 pC.) lösen	5,3 (bei 17,5°)	5,46 (bei 17,5°)

Denselben Krystallwassergehalt fanden: Sieveking, Fittig, Köbrich und Jilke, Meusel. Die Angabe von Delalande, der 4 Mol. Wasser fand, und von Gerhardt und Cahours (2 Mol.) beziehen sich offenbar auf ein unreines Salz.

2) *Bleisalze.* Das Bleisalz krystallisirt auch gut, leider zersetzt sich seine wässerige Lösung beim Abdampfen unter Bildung von basischem Salz. Diefs der Grund, warum die bei diesem Salze beobachteten Zahlen nicht jenen Grad der Uebereinstimmung zeigen, wie die der Barytsalze.

a) *Aus Kümmelölcymol.* Glänzende Blättchen, halten 3 Mol. Krystallwasser, das nicht im Exsiccator entweicht. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in kleiner Menge.

1. 0,6953 Grm. verloren bei 160° 0,0534 H_2O.

2. 25,3359 Grm. einer Lösung in Wasser bei 16° gaben 0,1177 PbO.

b) *Aus Camphercymol.* Glänzende Blättchen; das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure; wird durch Kochen mit Wasser, unter Bildung eines basischen Salzes, in geringer Menge zersetzt.

3. 0,6943 Grm. gaben 0,0542 H_2O.

4. 12,447 Grm. einer Lösung in Wasser bei 16° gaben 0,0834 PbO.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	3.
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb$	633	—	—	—
$3\ H_2O$ *)	54	7,9	7,7	7,8
	687.			

	a)	b)
100 Theile H_2O lösen bei 16°	1,34	1,94 Theile.

3) *Kalksalze.* Das Kalksalz ist zwar erheblich leichter löslich als die vorhergehenden; die Schönheit und Eigenthümlichkeit seiner Krystalle lassen es aber vor allen als geeignet erscheinen, als Erkennungsmittel der Säure zu dienen. Eine durch Abdampfen stark concentrirte Lösung scheidet beim Erkalten meist nur kleine Krystalle, breite Nadeln, aus. Aus verdünnterer Lösung und bei langsamem Abkühlen werden aber breite, grofse, glasglänzende durchsichtige Tafeln gewonnen. Stets erhält man das Salz in dieser Form, wenn man die zuerst anschiefsenden Krystalle in nicht zu wenig warmem Wasser löst und langsam erkalten läfst.

1) a) *Aus Kümmelölcymol,* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 2\ H_2O$.

0,4946 Grm. verloren nichts über Schwefelsäure, bei 160° 0,0378 H_2O und gaben 0,0934 $CaCO_3$.

2) b) *Aus Camphercymol.*

0,2979 Grm. verloren nichts über Schwefelsäure, bei 160° 0,020 H_2O und gaben 0,057 $CaCO_3$.

---

*) Delalande giebt $4\ H_2O$ an.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
$2 H_2O$	7,2	7,6	6,7
Ca	8,6	8,2	8,2.

Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure.

Eine genaue krystallographische Untersuchung der Krystalle des Kalksalzes von verschiedener Herkunft, von Herrn M. Jerofejew ausgeführt, beweist die vollkommene Uebereinstimmung derselben. Angesichts dieser Thatsachen halten wir die völlige Identität des Cymols aus Campher und aus Kümmelöl für erwiesen.

Ueber Wermuthöl;

von *Denselben.*

Nach F. Leblanc*) enthält das Oel aus dem blühenden Kraut von Artemisia Absinthium L. als Hauptbestandtheil ein Oel $C_{10}H_{16}O$ von der Zusammensetzung des Camphers, welches mit Phosphorsäureanhydrid den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ liefert. Dieses Resultat ist von Cahours**), Gladstone***) und Schwanert†) bestätigt worden. Gladstone fand aufserdem im Wermuthöl einen Kohlenwasserstoff und ein tiefblaues Oel (*Cöruleïn, Azulen* $C_{16}H_{24} . H_2O$ nach Piesse††), das er als identisch mit dem blauen Körper aus Kamillen- und Schafgarbenöl betrachtet. Um die Natur des von Leblanc beobachteten Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{14}$ kennen zu lernen

*) Gmelin's Handbuch [1] 7, 326.

**) Compt. rend. 25, 725.

***) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1863, 549.

†) Diese Annalen 128, 110.

††) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1863, 549.

unterwarfen wir das Wermuthöl einer fractionirten Destillation. Wir fanden hierbei die Angaben von Gladstone vollkommen bestätigt.

Der unter 160° siedende Antheil des Wermuthöls ist ein Terpen $C_{10}H_{16}$, das übrigens hartnäckig noch Theile des sauerstoffhaltigen Oeles zurückhält, selbst nach dem Rectificiren über Natrium.

Der Haupttheil des Wermuthöles siedete constant bei 195°, während Leblanc den Siedepunkt 204° angiebt. Die von Leblanc angegebene Zusammensetzung des Oeles $C_{10}H_{16}O$ hat Schwanert bestätigt. Unsere Analysen ergaben ein etwas abweichendes Resultat, doch halten wir die angenommene Formel für richtig, da eine andere wahrscheinliche Formel sich aus unseren Analysen nicht berechnen läfst. Vermuthlich war unser Product noch durch einen sauerstoffhaltigen Körper verunreinigt, von dem wir es durch blofses Fractioniren nicht reinigen konnten. Die Bildung von *Cymol* aus dem Körper läfst kaum einen Zweifel über die Zusammensetzung des Oeles. Wir wollen es *Absinthol* nennen.

1. 0,3104 Grm. von 194 bis 196° siedend gaben 0,8738 CO_2 und 0,3193 H_2O.
2. 0,3417 Grm. von 194 bis 196° siedend gaben 0,9643 CO_2 und 0,3535 H_2O.
3. 0,4205 Grm. gaben 0,4250 H_2O und 1,1652 CO_2.

	Berechnet $C_{10}H_{16}O$		Gefunden 1.	2.	3.
C_{10}	120	78,9	76,8	77,0	75,6
H_{16}	16	10,5	11,4	11,5	11,2
O	16	10,6	—	—	—
	152	100,0.			

Nach Schwanert giebt der bei 204° siedende Antheil des Wermuthöles keine Camphersäure, wohl aber Camphresinsäure. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,27 wirkt sehr lebhaft auf Absinthol ein. Eine verdünntere Säure (1 Vol. NHO_3 spec. Gewicht 1,27 und 2 Vol. H_2O) wirkt ruhiger ein.

Es bildet sich viel Harz, aber keine Camphersäure. Nebenbei erhielten wir kleine Mengen einer in Wasser sehr schwerlöslichen Säure von wenig charakteristischen Eigenschaften. Wir haben sie nicht weiter verfolgt.

Beim Schmelzen von Absinthol mit Aetzkali bildet sich viel Harz, aber keine Säure.

Durch Behandeln von Campher mit Natrium und Kohlensäure erhielt Baubigny *) Borneol und *Camphocarbonsäure*. Wir haben das Absinthol genau nach Baubigny's Vorschrift behandelt, dabei aber weder eine Camphocarbonsäure, noch einen Körper von der Zusammensetzung des Borneols erhalten. Das Natrium wirkte zwar ein, beim Zersetzen des Productes mit Wasser ging aber die Hauptmenge bei 195° über und zeigte die Zusammensetzung des angewandten Absinthols. Die niedriger und höher siedenden Antheile des Reactionsproductes waren ganz unbeträchtlich.

Besitzt demnach das Absinthol die Zusammensetzung des Camphers, so bildet es dennoch kein Isomeres desselben im engeren Sinne : es gehört offenbar einer ganz anderen Gruppe von Verbindungen an.

Die höher siedenden Antheile des Wermuthöles sind stark gefärbt, namentlich besitzen die Dämpfe der zwischen 270° und 300° siedenden Portionen eine prächtige, tief indigblaue Farbe. Darüber hinaus werden die Dämpfe violett und zuletzt farblos, indem ein dunkler Theer in der Retorte zurückbleibt. Sämmtliche Antheile reagirten stark sauer und wurden daher wiederholt mit Aetzkali gewaschen. Ein fortgesetztes Fractioniren führte zu keinem constanten Siedepunkt. Eine Portion des blauen Oeles, das wegen beigemengten Wassers einige Zeit mit Chlorcalciumstücken an einen warmen Ort gestellt war, hatte seine blaue Farbe verloren und war oliven-

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1868, 497.

grün geworden. Die Analysen zeigen deutlich, dafs das untersuchte Oel ein Gemenge war.

1.	Siedep.	198-201°.	Substanz	0,3585;	CO_2	0,9634;	H_2O	0,3608.
2.	„	200-210°.	„	0,3892;	„	1,1017;	„	0,3965.
3.	„	210-255°.	„	0,4179;	„	1,2703;	„	0,4253.
4.	„	255-270°.	„	0,3854;	„	1,1862;	„	0,3907.
5.	„	270-300°.	„	0,3942;	„	1,2142;	„	0,3989.
6.	„	300-320°.	„	0,4231;	„	1,3095;	„	0,4118.
7.	„	über 320°.	„	0,3556;	„	1,1116;	„	0,3518.

	Berechnet	Gefunden						
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	$C_{10}H_{16}O$	198-201°	200-210°	210-255°	255-270°	270-300°	300-320°	üb. 320°
C	79,0	75,6	77,2	82,9	83,9	86,3	84,8	85,3
H	10,5	11,2	11,3	11,3	11,3	11,2	10,8	11,0

	Berechnet $C_{10}H_{16}$	Berechnet $C_{16}H_{26}O$ (Piesse)
C	88,6	82,1
H	11,4	11,1.

Unsere Beobachtungen stimmen vollkommen mit denjenigen Kachler's *) über das blaue Kamillenöl überein, so dafs die Angabe Gladstone's über die Identität beider Oele keinem Zweifel unterliegt. Damit ist aber auch die Identität dieses Körpers mit dem blauen Destillationsproduct des Galbanumharzes von Möfsmer **) erwiesen. Unsere Analysen stimmen mit denjenigen von Möfsmer, Piesse und Bizio***), der ebenfalls das blaue Kamillenöl früher untersucht hatte, völlig überein. Kachler, dem eine grofse Menge von völlig reinem Kamillenöl zur Verfügung stand, hat aber überzeugend nachgewiesen, dafs das blaue Oel ein Gemenge ist von einem hochsiedenden Terpen und einem Polymeren des Camphers 3 ($C_{10}H_{16}O$).

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 36.

**) Diese Annalen 119, 257.

***) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1861, 681.

Kachler fand, dafs das rectificirte Kamillenöl sauer reagirte und er isolirte aus dem zum Waschen benutzten Kali eine Säure von der Zusammensetzung der Caprinsäure. Durch das Behandeln der einzelnen Fractionen mit Kali konnten wir aus dem Wermuthöl eine sehr ansehnliche Menge Säure abscheiden. Wir säuerten die Kalilösungen mit Schwefelsäure an und schüttelten wiederholt mit Aether aus. Die rückständige Flüssigkeit anhaltend mit Wasser destillirt gab eine neue Menge Säure. Letztere erwies sich als nahezu reine *Essigsäure*. Dieselbe wurde nicht nur durch die gewöhnlichen Reactionen, sondern auch durch das charakteristische *Barytsalz* erkannt. Die concentrirte wässerige Lösung des Barytsalzes schied nämlich auf Zusatz von starkem Alkohol prächtige seideglänzende Nadeln aus.

0,7061 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,6435 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Essigsaurer Baryt Ba	53,7	53,6.

Cymol aus Wermuthöl.

Absinthol wurde mit dem halben Gewicht Schwefelphosphor zusammengebracht. Bei gelindem Erwärmen trat eine sehr heftige Reaction ein, nach deren Beendigung alles Flüchtige abdestillirt wurde. Das Destillat behandelten wir mit Natronlauge und dann wiederholt mit kleinen Mengen concentrirter Schwefelsäure. Um aber sicher alles Absinthol zu entfernen, haben wir das rohe Cymol noch ein zweites Mal mit einer kleineren Menge Schwefelphosphor behandelt und dann die Behandlung mit Natronlauge und Schwefelsäure wiederholt. Schliefslich wurde das Cymol drei Mal über Natrium rectificirt. Schon beim dritten Mal blieb das Natrium völlig blank und alles Cymol ging völlig constant bei 175° über.

0,3421 Grm. gaben 0,3328 H_2O und 1,1133 CO_2.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	89,5	88,8
H_{14}	10,5	10,8.

Specifisches Gewicht des Cymols bei $0^0 = 0,8707$.

Cymolsulfosäure. Das Barytsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$, bildete glänzende Schuppen, welche das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure verloren.

0,390 Grm. gaben 0,0338 H_2O und 0,1465 $BaSO_4$.

15,8214 Grm. Lösung bei $15,8^0$ gaben 0,1831 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
3 H_2O	8,75	8,89
Ba	24,3	24,2.

100 Theile H_2O lösen bei $15,8^0$ 2,877 Th. wasserfreies Salz. Die Löslichkeit dieses Salzes ist etwas gröfser gefunden wie bei den Salzen aus Campher oder Kümmelöl (100 : 2,503 bei $16,2^0$), doch mufs bemerkt werden, dafs das Salz aus dem Absintholcymol etwas gelblich gefärbt war und daher die geringe Differenz durch eine Spur einer fremden Beimengung zu erklären ist.

Bleisalz. Im Aeufseren dem Salze aus anderen Cymolen völlig entsprechend.

0,9492 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,0736 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
3 H_2O	7,9	7,8.

Das Krystallwasser entweicht nicht im Exsiccator. Durch Kochen mit Wasser wird das Salz etwas zersetzt.

Kalksalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 2H_2O$. — Grofse glänzende Krystalle, in Wasser viel leichter löslich als das Barytsalz. Verliert über Schwefelsäure kein Wasser.

0,3395 Grm. gaben 0,0236 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
2 H_2O	7,2	7,0.

Die Uebereinstimmung in dem Verhalten dieses Cymols mit demjenigen aus Campher und aus Kümmelöl ist demnach

eine so vollkommene, dafs an der Identität derselben kein Zweifel bleiben kann. Eine weitere Bestätigung des Gesagten liefert die krystallographische Untersuchung des Kalksalzes von Herrn M. Jerofejew.

Die Identität des Cymols von dreierlei verschiedenem Ursprung macht es wahrscheinlich, dafs auch das auf anderen Wegen erhaltene Cymol mit dem obigen gleich ist. Hierher gehört vor Allem das Cymol aus dem flüchtigen Oel des Wasserschierlings (Cicuta virosa), denn nach Trapp's Untersuchung *) ist dieses Oel vollkommen identisch mit dem Römisch-Kümmelöl. Dann das Cymol aus dem Oel von Ptychotis ajowan, das nach Hugo Müller **) mit dem Cymol aus Römisch-Kümmelöl völlig übereinstimmt. Endlich auch wohl das Cymol aus Terpentin- oder Citronenöl. Deville ***) hat bereits durch Einwirkung feuchter Kohlensäure auf Terpentinöl bei Rothgluth Cymol erhalten. Einfacher gelangte C. G. Williams †) zu demselben Resultat, indem er Terpentinöl mit Brom behandelte und dann Natrium darauf einwirken liefs. Oppenheim ††), Barbier †††) und Kekulé *), welche sich in neuerer Zeit mit der Bildung von Cymol aus Terpentinöl beschäftigt haben, scheinen die älteren Versuche in gleicher Richtung übersehen zu haben. Oppenheim beschreibt das Barytsalz seiner Sulfocymolsäure, übereinstimmend mit unseren Beobachtungen, als in Schuppen kry-

---

*) Diese Annalen **108**, 386.

) Haines, Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1856, 622; Stenhouse, diese Annalen **98, 307; H. Müller, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 130.

***) Gmelin's Handbuch **7**, 176.

†) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1860, 495.

††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 96, 628.

†††) Daselbst **5**, 215.

*) Daselbst **6**, 437.

stallisirend, mit 3 Mol. Krystallwasser. Auch gab sein Cymol mit Brom ein öliges Derivat.

Vor Kurzem hat auch Wright*) eine Untersuchung über Cymole veröffentlicht. Er untersuchte die Cymole aus Campher, Römisch-Kümmel-, Terpentin-, Muskatnufs- und Pomeranzenöl und hält dieselben sämmtlich für identisch. Leider lassen die bisher bekannt gewordenen kurzen Mittheilungen aus der Arbeit keinen Schlufs über die Ansicht Wright's zu. Wir glauben durch unsere Beobachtungen das Cymol in einer Weise charakterisirt zu haben, dafs es bei späteren Forschungen stets leicht möglich sein wird, sich über die Natur eines Cymols zu orientiren.

Krystallographische Untersuchung des cymolschwefelsauren Kalks;

von *M. Jerofejew.*

(Hierzu Tafel III.)

Die Kalksalze, mit Material aus verschiedener Abstammung dargestellt, sind durchaus übereinstimmend.

Krystallsystem : *monoklinometrisch.*

$$a : b : c = 1{,}373958 : 1 : 1{,}124195;$$
$$\gamma = 95^{0}13'17''.$$

Die Krystalle zeigen sämmtlich eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach dem Klino- und Orthopinakoïd g′ (010) und h′ (100).

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 455.

Beobachtete Formen:	Nach Levy	Nach Miller	Nach Naumann
Orthopinakoïd	h′	(100)	∞P∞
Hemipyramiden	$b^{1/2}$	(111)	+P
	$d^{1/2}$	($\bar{1}$11)	−P
	m	(110)	∞P
	g^3	(130)	∞P3

Winkel			Berechnet	Beobachtet
h′	: $b^{1/2}$	(100 : 111)	102°34′56″	102°22′
h′	: $d^{1/2}$	(100 : $\bar{1}$11)	—	* 121 15
$b^{1/2}$	: $b^{1/2}$	(111 : 1$\bar{1}$1)	86 21 24	85 44
$d^{1/2}$	: $d^{1/2}$	($\bar{1}$11 : $\bar{1}\bar{1}$1)	—	* 100 36
h′	: m	(100 : 110)	126 8 39	126 5
m	: $b^{1/2}$	(110 : 111)	133 12 49	—
m	: $d^{1/2}$	($\bar{1}$10 : $\bar{1}$11)	145°16′ 0″	145°15′
p	: $b^{1/2}$	(001 : 111)	122 42 33	—
p	: $d^{1/2}$	(001 : $\bar{1}$11)	135 3 32	—
p	: e′	(001 : 011)	133 19 9	—
p	: m	(001 : $\bar{1}$10)	93 4 38	—
h′	: o′	($\bar{1}$00 : $\bar{1}$01)	132 23 47	—
h′	: e′	($\bar{1}$00 : 011)	103 6 59	—
e′	: $b^{1/2}$	(011 : 111)	154 18 5	—
g′	: $d^{1/2}$	(010 : $\bar{1}$11)	129 47 0	129 44
g^3	: h′	(130 : 110)	—	* 103 41
g^3	: $b^{1/2}$	(130 : 111)	139 28 27	139 52
g^3	: $b^{1/2}$	($\bar{1}$30 : 111)	131 4 12	132 54
g^3	: $d^{1/2}$	($\bar{1}$30 : $\bar{1}$11)	138 1 6	138 28
g^3	: $d^{1/2}$	(130 : $\bar{1}$11)	119 51 45	120 11
g^3	: g^3	(130 : $\bar{1}$30)	152 38 0	153 0
g^3	: m	(130 : 110)	157 32 21	157 3
g^3	: e′	($\bar{1}$30 : 011)	139 30 57	—
g^3	: e′	(130 : 011)	130 37 25	—

Die mitgetheilten Grade sind das Mittel aus mehreren Beobachtungen an *sieben* Krystallen. Die zur Berechnung der Mittelwerthe benutzten Messungen weichen nicht unbeträchtlich von einander ab, was wohl von der Weichheit und Brüchigkeit der Krystalle herrührt. Dafs nicht das Lösungsmittel

dabei von Einflufs sein konnte, folgt aus den unten mitgetheilten Messungen.

Die Krystallformen des *cymolschwefelsauren Kalks* ergeben sich aus Fig. 1 bis 4, Taf. III. Die am häufigsten auftretende Combination ist die Fig. 1. Die Krystalle 1 (aus Kümmelöl), 3 und 4 (aus Campher) und 7 (aus Absinthol) entsprechen der Fig. 1, d. h. der Combination :

$$h' (100), \quad d^{1/2} (\bar{1}11), \quad m (110), \quad g^2 (130)$$

wo das Orthopinakoïd so stark entwickelt ist, dafs die Krystalle in Tafelform erscheinen. An ihnen wurde gemessen :

Krystall 1.

$h' : d^{1/2}$	$(\bar{1}00 : \bar{1}11) = 121°13'$	$h' : m$	$(\bar{1}00 : \bar{1}10) = 103°33'$
$h' : d^{1/2}$	$(100 : 111) = 77\ 54$	$m : d^{1/2}$	$(\bar{1}10 : \bar{1}11) = 138\ 59$
$d^{1/2} : d^{1/2}$	$(\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1) = 101\ 5$		

Die Spaltungsflächen g′ (010) und h′ (100) bilden einen Winkel von 90°1′. Die Fläche g′ (010) konnte auf der Krystalloberfläche nicht wahrgenommen werden.

Aufserdem gemessen :

$$g' : d^{1/2} \quad (010 : \bar{1}11) = 129°44'.$$

Krystall 3.

$d^{1/2} : d^{1/2}$	$(\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1) = 100°42'$	$g^2 : d^{1/2}$	$(\bar{1}30 : \bar{1}11) = 138°\ 8'$
$h' : g^2$	$(100 : \bar{1}30) = 76\ 5$	$g^2 : d^{1/2}$	$(\bar{1}\bar{3}0 : \bar{1}\bar{1}1) = 137\ 45'$
$g^2 : g^2$	$(130 : \bar{1}30) = 153\ 3$		

Krystall 4.

$h' : d^{1/2}$	$(\bar{1}00 : \bar{1}11) = 120°56'$	$h' : g^2$	$(100 : 130) = 103°30'$
$h' : d^{1/2}$	$(\bar{1}00 : \bar{1}\bar{1}1) = 120\ 36$	$h' : g^2$	$(\bar{1}00 : \bar{1}\bar{3}0) = 103\ 59$
$h' : d^{1/2}$	$(100 : \bar{1}\bar{1}1) = 59\ 26$	$h' : g^2$	$(\bar{1}00 : 130) = 76\ 32$
$h' : m$	$(\bar{1}00 : \bar{1}\bar{1}0) = 126\ 15$	$g^2 : g^2$	$(130 : \bar{1}30) = 152\ 45$
$h' : m$	$(100 : 1\bar{1}0) = 126\ 4$	$g^2 : d^{1/2}$	$(\bar{1}\bar{3}0 : \bar{1}\bar{1}1) = 138\ 58$
$g^2 : m$	$(1\bar{3}0 : \bar{1}\bar{1}0) = 130\ 12$	$g^2 : d^{1/2}$	$(130 : \bar{1}11) = 120\ 3$
$g^2 : m$	$(1\bar{3}0 : 1\bar{1}0) = 157\ 24$	$g^2 : d^{1/2}$	$(1\bar{3}0 : \bar{1}\bar{1}1) = 120\ 4$

Krystall 7.

$h' : b^{1/2}$	$(100 : 111) = 101°26'$
$h' : b^{1/2}$	$(\bar{1}00 : 111) = 79\ 17$

Der Krystall 5 (aus Camphercymol) zeigt die Combination Fig. 2, nämlich:

h' (100), $d^{1/2}$ ($\bar{1}11$), $b^{1/2}$ (111) und m (110).

An ihm wurde gemessen:

$h' : d^{1/2}$ ($\bar{1}00 : \bar{1}11$) = 121°45′

$h' : d^{1/2}$ ($\bar{1}00 : 1\bar{1}\bar{1}$) = 59 4

Krystall 2 (aus Kümmelölcymol) und Krystall 6 (aus Camphercymol) bestehen aus Zwillingen, wie sie dem Zwillingsgesetz des monoklinen Systems entsprechen, d. h. die Zwillings-Berührungsfläche bildet das Orthopinakoïd h' (100). Der Krystall 2 (Fig. 3) hat keine einspringenden Winkel, wohl aber der Krystall 6 (Fig. 4), wo dieselben durch die Flächen der positiven Hemipyramiden $b^1/_2$ (111) gebildet werden.

Der Krystall 2 zeigt die Combination:

h' (100), $d^{1/2}$ ($\bar{1}11$), $b^{1/2}$ (111), m (110) und g^2 (130)

Krystall 6.

h' (100), $b^{1/2}$ (111), m (110) und g^2 (130).

An ihnen wurde gemessen:

Krystall 2.

$h' : d^{1/2}$ ($\bar{1}00 : \bar{1}\bar{1}1$) = 122° 0′	$g^2 : g^2$ ($\bar{1}30 : 1\bar{3}0$) = 152°36′
$h' : b^{1/2}$ ($\bar{1}00 : 1\bar{1}1$) = 76 12	$g^2 : d^{1/2}$ ($\bar{1}\bar{3}0 : \bar{1}\bar{1}1$) = 139 35
$h' : m$ ($\bar{1}00 : 1\bar{1}0$) = 54 21	$g^2 : d^{1/2}$ ($1\bar{3}0 : \bar{1}\bar{1}1$) = 120 19
$h' : g^2$ ($\bar{1}00 : \bar{1}\bar{3}0$) = 103 44	$g^2 : b^{1/2}$ ($\bar{1}30 : 1\bar{1}1$) = 132 54
$h' : g^2$ ($\bar{1}00 : 1\bar{3}0$) = 76 18	

Am anderen Theile desselben:

$h' : d^{1/2}$ ($\bar{1}00 : \bar{1}11$) = 122°36′.

Krystall 6.

$h' : b^{1/2}$ ($\bar{1}00 : 1\bar{1}1$) = 76°50′	$h' : g^2$ ($\bar{1}00 : \bar{1}30$) = 103°34′
$h' : b^{1/2}$ ($\bar{1}00 : 111$) = 77°10	$h' : g^2$ (100 : 130) = 103 40
$h' : b^{1/2}$ ($100 : 1\bar{1}1$) = 101 50	$g^2 : g^2$ ($130 : \bar{1}30$) = 152 58
$h' : b^{1/2}$ (100 : 111) = 102 45	$g^2 : g^2$ ($\bar{1}\bar{3}0 : 1\bar{3}0$) = 153 24
$b^{1/2} : b^{1/2}$ ($111 : 1\bar{1}1$) = 85 44	$g^2 : b^{1/2}$ (130 : 111) = 139 42
$h' : m$ ($100 : 1\bar{1}0$) = 126 23	$g^2 : b^{1/2}$ ($\bar{1}\bar{3}0 : 1\bar{1}1$) = 132 55

Bei der optischen Untersuchung einer nach der Spaltbarkeit des Klinopinakoïds g' (010) ausgeschnittenen Tafel konnte beobachtet werden, dafs die eine der Bisectrix mit der Fläche des Orthopinakoïds h' (100) in der Ebene der gröfsten Symmetrie einen Winkel von 53° bildet.

Ueber Cuminsäure;

von *F. Beilstein* und *A. Kupffer.*

Von der Zersetzung des Römisch-Kümmelöls her stand uns eine ansehnliche Menge Cuminsäure zur Verfügung, und wir benutzten dieselbe, um durch ein Paar Zahlen die Natur dieser Säure, über welche nur wenige flüchtige Angaben existiren, genauer festzustellen.

1) *Darstellung der Cuminsäure.* — Nach Gerhardt *) läfst man durch ein Trichterrohr Römisch-Kümmelöl auf geschmolzenes Aetzkali tropfen, löst dann in Wasser, hebt das unangegriffene Oel (Cymol) ab und fällt mit Salpetersäure. Da aber bei dieser Operation die Glasretorten rasch zerfressen werden, so schlägt Kraut *) vor, das Kümmelöl durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali zu zerlegen. Hierbei erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Cuminol}}{6\,C_{10}H_{12}O} + 4\,KHO = \underset{\text{Cuminsäure}}{4\,C_{10}H_{11}KO_2} + \underset{\text{Cymol.}}{2\,C_{10}H_{14}} + 2\,H_2O$$

Es werden daher nur $^2/_3$ des angewandten Cuminols in Cuminsäure übergeführt. Wir versuchten deshalb, andere Oxydationsmittel auf Kümmelöl einwirken zu lassen. Persoz *) schlug zu diesem Zwecke vor, das Kümmelöl mit einer Ver-

---

*) Gmelin's Handbuch **7**, 143.

dünnten Chromsäuremischung zu oxydiren. Wir liefsen Chlor bei Gegenwart von Kali kalt und in der Hitze einwirken und eben so übermangansaures Kali in alkalischer und in saurer Lösung, erhielten aber kaum Spuren von Cuminsäure. Das folgende Verfahren erwies sich endlich als äufserst bequem und ergiebig.

In einen eisernen Topf, wie er zur Darstellung von Ammoniak benutzt wird, bringt man Aetzkali und nachdem man den aufgelegten Deckel durch Gypsbrei verschmiert hat, fügt man in die Oeffnung des Deckels eine Würtz'sche Siederöhre. Das abgehende Seitenrohr der letzteren wird mit einem Kühler verbunden, in den senkrechten Theil der Würtz'schen Röhre fügt man aber einen Scheidetrichter, welcher eine dem angewandten Aetzkali gleiche Menge Kümmelöl enthält. Man bringt durch eine kleine Flamme das Kali zum Schmelzen und läfst das Oel langsam zutropfen. Die Zersetzung verläuft ziemlich rasch und an dem Aufhören der Wasserstoffentwickelung erkennt man das Ende derselben. Man läfst erkalten, entfernt den Tropfapparat, giefst Wasser in den Topf und destillirt das unangegriffene Oel ab. Die alkalische Lösung mit einer Säure gefällt liefert schon eine ziemlich reine Säure. Bindet man sie an eine Base (Magnesia oder Kalk) und fällt die Lösung des reinen Salzes durch eine Säure, so erhält man chemisch reine Cuminsäure.

Den *Schmelzpunkt* der Cuminsäure fanden wir bei 114° (115° Gerhardt). Sie ist in kaltem Wasser aufserordentlich schwer löslich, es lohnt sich daher nicht, die Waschwasser der gefällten Säure aufzuarbeiten. Die Salze der Cuminsäure unterscheiden sich von denen anderer aromatischen Säuren durch eine auffallend geringe Löslichkeit.

Das *Barytsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, wurde bereits von Gerhardt und Cahours dargestellt. Sie analysirten

aber nur das bei 110° getrocknete Salz. Perlmutterglänzende, tafelförmige Blättchen; verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure.

1. 0,5366 Grm. gaben 0,0429 H_2O und 0,2449 $BaSO_4$.
2. 48,8452 Grm. einer Lösung in Wasser bei 20,5° gaben 0,2300 $BaSO_4$.
3. 0,5469 Grm. *einer anderen Darstellung* gaben 0,0388 H_2O und 0,2540 $BaSO_4$.
4. 64,044 Grm. Lösung von 20,5° gaben 0,333 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 3.	
Ba	29,6	29,2	29,4	
2 H_2O	7,2	8,0	7,1	
		2.	4.	Mittel
100 Theile H_2O lösen bei 20,5°		0,945	1,047	0,996 Th. Salz (wasserfrei).

Das *Kalksalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 5\,H_2O$, scheidet sich beim Erkalten einer wässerigen Lösung in halbkugelförmig gruppirten Krystallbüscheln von seideglänzenden Nadeln aus. Es verwittert leicht, weshalb die Krystalle in noch etwas feuchtem Zustande analysirt wurden. Daraus erklärt sich der Ueberschufs im gefundenen Wassergehalt.

Das im Exsiccator getrocknete Salz hält 3 H_2O.

1. 0,5359 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0519 H_2O und dann noch bei 160° 0,0587 H_2O und gaben 0,1151 $CaCO_3$.
2. 46,8442 Grm. einer Lösung in H_2O bei 20,5° gaben 0,0993 $CaCO_3$.
3. 0,5637 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0614 H_2O und dann bei 160° 0,0590 H_2O und gaben 0,1156 $CaCO_3$.
4. 51,7634 Grm. Lösung (20,5°) gaben 0,1177 $CaCO_3$.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 3.
5 H_2O	19,7	20,6	21,4
3 H_2O	12,9	12,1	11,7
Ca	10,9	10,8	10,4

	Gefunden		
	2.	4.	Mittel
100 Theile H_2O lösen bei 20,5°	0,782	0,839	0,810 Th. Salz (wasserfrei).

Das *Magnesiasalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Mg + 6\,H_2O$, bildet perlmutterglänzende, dünne, tafelförmige Blätter. Das Salz wurde zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet und hat daher vielleicht schon etwas Krystallwasser verloren.

1. 0,6060 Grm. gaben 0,1355 H_2O und 0,1515 $Mg_2P_2O_7$.
2. 43,490 Grm. Lösung bei 20,5° gaben 0,2297 $Mg_2P_2O_7$.
3. 0,5369 Grm. gaben 0,1227 H_2O und 0,1340 $Mg_2P_2O_7$.
4. 40,4814 Grm. Lösung bei 20,5° gaben 0,2065 $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden		
		1.	3.	
Mg	6,9	7,0	7,0	
6 H_2O	23,6	22,4	22,9	
		2.	4.	Mittel
100 Theile H_2O lösen bei 20,5°		0,84	0,81	0,825 Th. Salz (wasserfrei).

Ueber äthylaldehydschwefligsaure Salze und die Einwirkung des schwefligsauren Natrons auf Aethylidenchlorür;

von *Hans Bunte.*

Im Jahre 1853 machte Bertagnini *) die Beobachtung, dafs sich Benzylaldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirten Salzen vereinigt. Er prüfte noch eine Reihe anderer Aldehyde auf ihr Verhalten in dieser Richtung und schlofs aus den gewonnenen Resultaten, dafs die Fähigkeit, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu verbinden, eine allgemeine Eigenschaft der Aldehyde sei.

Später fand Limpricht **), dafs auch einige von ihm untersuchte *Ketone* ein gleiches Verhalten zeigen.

Die Aldehyde, deren Verbindungen mit sauren schwefligsauren Alkalien Bertagnini und seine Nachfolger untersuchten, gehören entweder der aromatischen Reihe an, oder es sind Aldehyde der Fettreihe mit höherem Kohlenstoffgehalt; ihre Verbindungen sind in den Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien so schwer löslich, dafs sie sich nach dem Vermischen der betreffenden Aldehyde mit einem Ueberschufs der concentrirten Lösung des sauren schwefligsauren Alkali's krystallinisch abscheiden.

Andererseits sind diese Verbindungen noch dadurch ausgezeichnet, dafs sie sich, wie Bertagnini sagt, „leicht zersetzen bei Einwirkung von Säuren, Basen, salzbildenden Elementen und auch bei schwachem Erwärmen, wobei die zu ihrer Bildung verwendeten Aldehyde wieder abgeschieden werden."

---

*) Diese Annalen 85, 179 u. 268.

**) Daselbst 93, 238.

Man hat deshalb die leichte Bildung und Zersetzung dieser Salze als ein willkommenes Mittel benutzt, um Aldehyde aus Gemengen mit anderen Substanzen abzuscheiden, der Erforschung ihrer *Constitution* aber verhältnifsmäfsig wenig Aufmerksamkeit geschenkt.

Nachdem es Bertagnini*) unentschieden gelassen hatte, ob die in Rede stehenden Verbindungen, die ich der Kürze wegen als „aldehydschwefligsaure Salze" bezeichne, durch Vereinigung der Aldehyde mit den sauren schwefligsauren Alkalien und Krystallwasser entstanden sind, oder eine gepaarte Säure enthalten, welche aus der schwefligen Säure und dem Aldehyd besteht, dachte sich Limpricht**) diese Salze so entstanden, dafs an die Stelle des Wasserstoffs im Aldehydradical H—C═O Metall getreten sei und mit diesem substituirten Aldehyd sich schweflige Säure verbunden habe.

Mendelejeff***) leitet die aldehydschwefligsauren Salze von einer der Aetherschwefelsäure analog constituirten aldehydschwefligen Säure ab.

Im Jahre 1867 hat Erlenmeyer†) die Ansicht ausgesprochen, dafs die aldehydschwefligsauren Salze wahre sulfonsaure Salze seien. Er wies zunächst auf die Analogie der ameisensauren und sauren schwefligsauren Salze hin, welche jetzt von der Mehrzahl der Chemiker anerkannt ist und welche sofort in die Augen springt, wenn man die folgenden Formeln vergleicht :

HCOOMe	HSO_2OMe
ameisens. Salz	saures schwefligs. Salz

---

*) Diese Annalen **85**, 285.

) Daselbst **92, 238.

***) Daselbst **110**, 241.

†) Verhandlungen des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg.

Erlenmeyer betrachtet dann weiter die Bildung der Milchsäure nach Wislicenus aus Aldehyd und Ameisensäure und die Bildung der aldehydschwefligsauren Salze nach Bertagnini aus Aldehyd und sauren schwefligsauren Salzen als analoge Vorgänge. Indem er den aldehydschwefligsauren Salzen eine analoge Constitution zuschreibt, wie der Milchsäure, hält er es für wahrscheinlich, dafs sich die Aethylidenmilchsäure in analoger Weise werde zersetzen lassen, wie die aldehydschwefligsauren Salze. Er erhitzte Gährungsmilchsäure mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 130° und erhielt in der That die erwarteten Zersetzungsproducte : Aldehyd und Ameisensäure.

Erlenmeyer stellte hiernach die Ansicht auf, dafs die Aethylidenmilchsäure zur Aethylaldehydschwefligsäure in derselben Relation stehe wie die Aethylenmilchsäure zur Isäthionsäure.

Wiewohl nun diese Anschauungsweise bisher nicht direct widerlegt wurde, so stehen ihr doch einige widersprechende Annahmen und besonders eine Thatsache gegenüber, welche Städel*) vor einiger Zeit mitgetheilt hat. Nach seinen Angaben bildet sich bei der Wechselwirkung von Aethylidenchlorür und schwefligsaurem Natron ein Salz von grofser Beständigkeit, welchem er dieselbe Constitution zuschreibt, wie Erlenmeyer dem äthylaldehydschwefligsauren Natron. Um nun die Salze von Städel mit den äthylaldehydschwefligsauren Salzen vergleichen zu können, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Erlenmeyer die in Folgendem mitzutheilenden Untersuchungen ausgeführt.

Ich wendete mich zunächst zur Darstellung und Untersuchung der bis jetzt nicht beschriebenen

---

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 272 und ausführlicher dessen Schrift über die Substitutionsproducte der Haloïdäther des Aethyls und einige Derivate derselben.

Aethylaldehydschwefligsauren Salze.

Diese Salze analog denen der höheren Homologen des Aethylaldehyds und der aromatischen Aldehyde durch einfaches Zusammenschütteln von Aldehyd mit concentrirten Lösungen von sauren schwefligsauren Salzen darzustellen, gelang nicht, da dieselben in Wasser zu leicht löslich sind. Da ferner die äthylaldehydschwefligsauren Salze bei 100° unter Abgabe von Aldehyd zerlegt werden, so war es nur möglich, die festen Salze durch Verdunsten der concentrirten wässerigen Lösung im Exsiccator, oder durch Fällen derselben mit Alkohol zu gewinnen.

Aethylaldehydschwefligsaures Kali.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kali mit Aldehyd, so findet die Verbindung beider unter beträchtlicher Erwärmung statt, und man ist genöthigt abzukühlen, um einen Verlust an Aldehyd zu vermeiden.

Fährt man mit dem Zusatz des Aldehyds fort, bis eine Temperaturerhöhung nicht mehr eintritt und deutlicher Aldehydgeruch wahrzunehmen ist, so erhält man eine klare Lösung von aldehydschwefligsaurem Kali. Durch Verdunsten im Exsiccator gewinnt man das feste Salz in harten undeutlichen Krystallen, die sich unter gewöhnlichen Umständen ohne Zersetzung und ohne Oxydation aufbewahren lassen. Unter dem Mikroscop erscheinen dieselben als büschelförmig vereinigte Nadeln, deren Krystallform nicht bestimmt werden konnte.

Bis zu constantem Gewicht über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen, gab das Salz folgende Zahlen :

I. 0,4330 Grm. aldehydschwefligsaures Kali gaben 0,2395 K_2SO_4, entsprechend 0,10678 K oder 24,10 pC.

II. 0,4619 Grm. Substanz gaben 0,1326 H_2O, entsprechend 0,0147 H oder 3,19 pC. und 0,2408 CO_2, entsprechend 0,06568 C oder 14,22 pC.

III. 0,4630 Grm. Substanz in wässeriger Lösung mit chromsaurem Kali und Salzsäure oxydirt gaben 0,6600 $BaSO_4$, entsprechend 0,0906 S oder 19,60 pC.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_2H_5SO_4K$.

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	14,64	14,22
H_5	5	3,04	3,18
S	32	19,51	19,64
K	39,1	23,78	24,01
O_4	64	39,03	—
	164,1	100,00.	

Bei 100° wird sowohl das trockene Salz als die wässerige Lösung desselben zersetzt. Kocht man die Lösung des Salzes, so entweicht Aldehyd und schweflige Säure und es bleibt schwefligsaures Kali in Lösung. Durch kohlensaures Natron wird es ebenfalls zersetzt.

Aethylaldehydschwefligsaures Natron.

Das Natronsalz wurde in gleicher Weise erhalten, wie das entsprechende Kalisalz; die Erscheinungen bei der Vereinigung der beiden Componenten sind dieselben.

Das aldehydschwefligsaure Natron ist sehr leicht in Wasser löslich und wird bei langsamem Verdunsten im Exsiccator in schönen fettglänzenden Blättchen erhalten, die auch nach wochenlangem Stehen sich nicht verändern. Fällt man eine concentrirte wässerige Lösung des Salzes mit Alkohol, so erhält man es in atlasglänzenden Nadeln. Legt man ein Körnchen des Salzes auf blaues Lackmuspapier und befeuchtet mit Wasser, so läfst sich anfänglich keine saure Reaction wahrnehmen, aber nach längerer Zeit tritt dieselbe deutlich hervor.

Nach der Analyse besitzt das Salz die Zusammensetzung $(C_2H_5SO_4Na)_2 + H_2O$, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist.

I. 0,6305 Grm. Salz gaben 0,3462 CO_2, entsprechend 0,0944 C oder 14,98 pC., und 0,2213 H_2O, entsprechend 0,0246 H oder 3,90 pC.

II. 0,3659 Grm. Salz in Wasser gelöst und mit chlorsaurem Kali und HCl oxydirt gaben 0,5443 $BaSO_4$, entsprechend 0,07468 S oder 20,41 pC.

III. 0,2300 Grm. Substanz gaben 0,1038 Na_2SO_4, entsprechend 0,03362 Na oder 14,61 pC.

	Berechnet für $2(C_2H_5SO_4Na) + H_2O$	Gefunden
C	15,29	14,98
H	3,82	3,90
S	20,38	20,41
Na	14,65	14,61
O	45,86	—
	100,00.	

Aethylaldehydschwefligsaurer Baryt.

Derselbe konnte nicht in gleicher Weise, wie die vorstehend beschriebenen Salze erhalten werden, da sich saurer schwefligsaurer Baryt nicht darstellen läfst. Auch durch Wechselzersetzung eines löslichen Barytsalzes mit aldehydschwefligsauren Alkalien kann es nicht gewonnen werden, da es in Wasser ebenfalls leicht löslich ist.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde wässerige schweflige Säure mit Aldehyd im Ueberschufs versetzt; es findet auch hier beträchtliche Erwärmung statt. Die stark nach Aldehyd riechende Flüssigkeit wurde mit Aetzbaryt neutralisirt und die klare Lösung mit Alkohol gefällt. Man erhält so einen atlasglänzenden Niederschlag, der aus undeutlichen Schuppen besteht, die auch unter dem Mikroscop keine bestimmte Krystallform erkennen lassen.

Die wässerige Lösung dieses Salzes wird beim Kochen zersetzt, schwefligsaurer Baryt scheidet sich ab, während Schwefligsäure und Aldehyd entweicht. Barytwasser und kohlensaures Natron zersetzen das Salz ebenfalls. Durch

Kohlensäure und schweflige Säure wird der aldehydschwefligsaure Baryt nicht zerlegt, wohl aber trübt sich die klare wässerige Lösung durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und Bildung von schwefelsaurem Baryt.

Man kann zur Darstellung dieses Salzes mit Vortheil kohlensauren Baryt anwenden, indem man denselben in Wasser vertheilt, schwefligsaures Gas einleitet und von Zeit zu Zeit Aldehyd in kleinen Mengen zufliefsen läfst. Derselbe löst sich alsdann unter Kohlensäureentwickelung auf und es gelingt auf diese Weise leicht, eine concentrirte wässerige Lösung von aldehydschwefligsaurem Baryt zu gewinnen.

Nach den Analysen, welche mit Präparaten verschiedener Darstellung vorgenommen wurden, entspricht diesem Salz die Zusammensetzung $(C_2H_5SO_4)_2Ba$.

0,8015 Grm. Substanz gaben 0,3448 CO_2, entsprechend 0,09404 C oder 11,73 pC. C, und 0,1860 H_2O, entsprechend 0,0207 H oder 2,57 pC.

0,3789 Grm. Substanz gaben 0,4466 $BaSO_4$ nach Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Diese entsprechen 0,0616 S oder 16,26 pC.

0,3850 Grm. gaben mit SO_4H_2 gefällt 0,2318 $BaSO_4$, entsprechend 0,1368 Ba oder 35,32 pC. Ba.

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	12,41	11,73
H_5	5	2,58	2,57
S	32	16,54	16,26
$\frac{Ba}{2}$	68,5	35,40	35,32
O_4	64	33,07	—
	193,5	100,00.	

Bei langsamem Erhitzen im Wasserbad bei 100° verliert das Salz Aldehyd und läfst schwefelsauren Baryt zurück.

Aethylaldehydschwefligsaures Ammoniak.

Wird eine Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak mit Aldehyd versetzt, so erfolgt die Vereinigung beider Sub-

stanzen sehr leicht und man erhält durch Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure eine Krystallisation von kleinen Nadeln, die sich in Wasser sehr leicht lösen und aus dieser wässerigen Lösung durch Verdunsten oder durch Fällen mit Alkohol wieder gewonnen werden können.

Bis zu constantem Gewicht über Schwefelsäure getrocknet gab die Analyse des Salzes folgende Zahlen :

I. 0,2478 Grm. Substanz lieferten 0,1786 CO_2, entsprechend 0,04871 C oder 19,65 pC., und 0,1364 H, entsprechend 0,01516 H oder 5,71 pC.

II. 0,1657 Grm. gaben beim Erhitzen mit Natronkalk und Glühen des erhaltenen Platinsalmiaks 0,1353 Pt, daraus berechnet sich 0,01914 N oder 11,06 pC.

III. 0,4142 Grm. mit HCl verdampft, der Rückstand in Platindoppelsalz verwandelt gab 0,3354 Pt, entsprechend 0,04736 N oder 11,43 pC.

IV. 0,4774 Grm. gaben 50 CC. N bei 18° und 702 MM. corrigirt, entsprechend 11,36 pC.

V. 0,2970 Grm. gaben 0,5484 $BaSO_4$, entsprechend 0,07523 S oder 25,33 pC. S.

VI. 0,4145 Grm. gaben 0,7659 $BaSO_4$, entsprechend 0,10506 S oder 25,32 pC. S.

Nach den Analysen kommt dem Salz die Formel $C_2H_7NO_3S$ zu, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

	Berechnet		Gefunden		
C_2	24	19,2	19,65	—	—
H_7	7	5,6	5,71	—	—
N	14	11,2	11,06	11,36	11,43
S	32	25,6	25,33	25,35	—
O_3	48	38,4	—	—	—
	125	100,0.			

Dieses Salz enthält 1 Mol. Wasser weniger, als dem Ammoniumsalz der Aldehydschwefligsäure entspricht; ein Salz der Formel $C_2H_9NO_4S$ konnte ich nicht erhalten *).

*) Vgl. Kekulé, Lehrbuch I, 552.

Redtenbacher hat *) eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung erhalten durch Behandlung von weingeistiger Aldehydammoniaklösung mit schwefliger Säure; er nannte diese Verbindung schwefligsaures Aldehydammoniak. Die kleinen Nadeln, in welchen das Redtenbacher'sche Salz erhalten wird, unterscheiden sich im Aeufseren nicht von denen aus saurem schwefligsaurem Ammoniak und Aldehyd und ich glaubte anfanglich identische Salze vor mir zu haben.

Das Verhalten beider Salze bei 100° sowie die verschiedene Löslichkeit in Wasser zeigt jedoch, dafs die beiden Salze nicht identisch, sondern isomer sind.

Das äthylaldehydschwefligsaure Ammoniak bedarf zu seiner Lösung in Wasser von 16° etwas mehr als 6 Th. Wasser, während sich das nach Redtenbacher dargestellte schwefligsaure Aldehydammoniak in weniger als 1,5 Th. Wasser von 16° auflöst **).

Erhitzt man beide Salze im Wasserbad, so erfährt das Redtenbacher'sche Salz eine rasche Zersetzung, so zwar, dafs es nach 48-stündigem Erhitzen bei 100° 78 pC. seines Gewichtes verloren hatte und eine braune harzige Masse zurückliefs.

---

*) Diese Annalen 65, 37.

**) Die Löslichkeit wurde in beiden Fällen so bestimmt, dafs eine bekannte Menge gesättigter Lösung mit Salzsäure zur Trockne gebracht wurde, der erhaltene Salzrückstand (Salmiak) wurde sodann auf aldehydschwefligsaures Salz berechnet.

3,094 Grm. einer Lösung von äthylaldehydschwefligsaurem Ammoniak gaben 0,189 Salmiak, entsprechend 0,441 aldehydschwefligsaurem Salz, oder 1 Theil Salz löst sich in 6,02 Theilen Wasser von 16°.

3,913 Grm. einer bei 16° gesättigten Lösung von schwefligsaurem Aldehydammoniak nach Redtenbacher gaben 0,688 NH_4Cl, entsprechend 1,608 Salz. 1 Theil Salz löst sich in 1,44 Theilen H_2O von 16°.

Das äthylaldehydschwefligsaure Ammoniak hatte sein Gewicht in derselben Zeit nur um wenige Milligramm verändert, das Krystallpulver war nach 48-stündigem Erhitzen kaum gelb geworden.

Petersen *) hat eine beständige Modification des schwefligsauren Aldehydammoniaks erhalten durch Einleiten von schwefliger Säure in zerflossenes Aldehydammoniak. Jenes von Petersen erhaltene Salz stimmt mit dem von mir dargestellten darin überein, dafs es umkrystallisirt werden kann, sich bei 100° nicht zersetzt und in Wasser schwerer löslich ist als das Redtenbacher'sche.

Ueber die Ursache dieser Isomerie müssen erst weitere Versuche entscheiden; es genügt vorläufig, daran zu erinnern, dafs bis jetzt vier isomere Verbindungen von der Formel $C_2H_7NSO_3$ bekannt sind : 1) das Taurin, 2) das von Kind **) dargestellte Isotaurin, 3) das schwefligsaure Aldehydammoniak von Redtenbacher und 4) das äthylaldehydschwefligsaure Ammoniak.

Obgleich die oben beschriebenen Salze durch Addition von saurem schwefligsaurem Alkali zu Aethylaldehyd (Aethylidenoxyd) in ganz analoger Weise entstanden sind, wie sich nach Erlenmeyer und Darmstädter aus saurem schwefligsaurem Alkali und Aethylenoxyd isäthionsaures Salz bildet, so war doch die Richtigkeit der Anschauung Erlenmeyer's über die Constitution dieser Salze und ihre Beziehung zu den isäthionsauren nicht völlig erwiesen, weil Städel***) von dem Aethylidenchlorür ausgehend Salze gewonnen

*) Diese Annalen **102**, 317.

) Journal für praktische Chemie [2] **2, 227.

***) Zeitschrift für Chemie 1868, 272 und ausführlicher dessen Schrift : „über die Substitutionsproducte der Haloïdäther des Aethyls und einige Derivate derselben."

hat, die ein ganz anderes Verhalten als die äthylaldehydschwefligsauren Salze zeigten, obgleich sie ihrer Bildungsweise nach jedenfalls als hydroxyäthylidensulfonsaure Salze anzusehen sind.

Städel erhielt seine Salze, indem er Aethylidenchlorür vom Siedepunkt 62° mit einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali am aufsteigenden Kühler längere Zeit im Sieden erhielt. Nach 24 stündigem Kochen war der gröfste Theil des Aethylidenchlorürs verschwunden, der noch unangegriffene Rest wurde abdestillirt.

Die rückständige Salzlösung wurde mit Schwefelsäure abgedampft, die trockene saure Masse mit Alkohol ausgezogen, Chlorwasserstoff verjagt und die zur Zerstörung der Aetherschwefelsäure gekochte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Beim Abdampfen wurde ein Barytsalz in harten glänzenden Krystallen erhalten, das nach der Analyse die Formel $(C_2H_5SO_4)_2Ba + 2H_2O$ besafs und also mit dem ätherschwefelsauren, isäthionsauren und aldehydschwefligsauren Baryt gleiche Zusammensetzung hatte, mit dem ersteren sogar im Krystallwassergehalt übereinstimmte.

Aus der Mutterlauge wurden noch Krystalle gewonnen, welche Städel als äthylidendisulfonsauren Baryt beschreibt. Derselbe besafs die Eigenschaft, schon beim Abdampfen unter Ausscheidung von schwefligsaurem Baryt sich in das vorhergehende Salz zu verwandeln. Beide Salze sind nach den Angaben Städel's in Alkohol unlöslich.

Für die Entstehung dieser Salze giebt Städel folgende Gleichungen :

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_3\\HCCl_2\end{matrix} + Na_2SO_3 + H_2O \;=\; \begin{matrix}CH_3\\HCOH\\SO_3Na\end{matrix} + NaCl + HCl.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}CH_3\\HCCl_2\end{matrix} + (Na_2SO_3)_2 \;=\; \begin{matrix}CH_3\\HCSO_3Na\\SO_3Na\end{matrix} + (NaCl)_2.$$

Es war von um so gröfserem Interesse, sich von der Existenz dieser Salze Städel's zu überzeugen, als Versuche von Kind, die fast gleichzeitig in Kolbe's Laboratorium angestellt worden waren, zu ganz anderen Resultaten geführt hatten.

Kind *) erhielt bei 24stündiger Einwirkung von Aethylidenchlorür (bei 63° siedend) auf neutrales schwefligsaures Natron im geschlossenen Rohr bei 140° α-chloräthylsulfonsaures Natron, indem er den Röhreninhalt bis zur vollständigen Zersetzung des schwefligsauren Natrons und des Chlornatriums mit Schwefelsäure behandelte, dann mit kohlensaurem Natron neutralisirte und die eingetrocknete Salzmasse mit Alkohol auskochte. Aus der alkoholischen Lösung schied sich beim Erkalten das α-chloräthylsulfonsaure Natron in Krystallblättchen ab. Die Säure dieses Salzes ist, wie Kind später **) zeigte, mit der aus Isäthionsäure durch Phosphorpentachlorür gewonnenen β-Chloräthylsulfonsäure (Chloräthylschwefligsäure Kolbe's) isomer.

Um zu entscheiden, ob die von Städel dargestellten Salze verschieden von den aldehydschwefligsauren seien und also noch eine vierte Reihe von Salzen gleicher Zusammensetzung mit den ätherschwefelsauren, isäthionsauren und aldehydschwefligsauren existire, war ich genöthigt, die Versuche von Städel, beziehungsweise Kind zu wiederholen.

Die erste Bedingung war die Anwendung eines *vollkommen reinen* Aethylidenchlorürs, denn es schien mir, als ob die Unterschiede in den Resultaten der beiden Beobachter weniger durch die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen, als durch die Verschiedenheit der als Aethylidenchlorür verwendeten Präparate veranlafst seien.

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 165.

**) Journal für praktische Chemie [2] 2, 222.

Ich verwendete ein Aethylidenchlorür vom Siedepunkt 57,5°, das Herr J. Fronheiser *) auf meine Veranlassung aus einem käuflichen Präparat dargestellt hatte.

Einwirkung von Aethylidenchlorür auf neutrales schwefligsaures Natron.

Ich habe zunächst nach der Methode von Kind gearbeitet, da ich die Angabe Städel's, dafs das Aethylidenchlorür mit schwefligsaurem Natron in höherer Temperatur verharze, nicht bestätigt fand. Bei mehr als 30 von mir ausgeführten Versuchen, bei welchen Aethylidenchlorür mit schwefligsaurem Salz 24 Stunden bei 140° ja selbst bei 200° erhitzt wurde, trat nur in einem ganz vereinzelten Falle eine schwache Bräunung des Röhreninhalts ein, so dafs die von Städel beobachtete Verharzung wohl von Verunreinigungen seines Aethylidenchlorürs herrührte.

Der vollständig farblose und homogene Inhalt mehrerer Röhren, welcher sauer reagirte und nach schwefliger Säure roch, wurde unter allmäligem Zusatz von Schwefelsäure abgedampft, um das noch reichlich vorhandene schwefligsaure Natron zu zersetzen. Ich war überrascht, bei weiterem Abdampfen und wiederholtem Zusatz von Schwefelsäure deutlich den Geruch des Aldehyds wahrzunehmen, und brachte deshalb das Gemenge in eine Retorte, um die flüchtigen Producte zu gewinnen.

Durch Destillation auf dem Wasserbad liefs sich leicht eine saure Flüssigkeit erhalten, welche nach Uebersättigen mit Kali und Kochen deutliche Abscheidung von Aldehydharz gab mit dem dabei auftretenden charakteristischen aromatischen Geruch.

---

*) Vgl. dessen Inauguraldissertation. 1873.

Um sich durch weitere qualitative Reactionen von der Anwesenheit des Aldehyds im Destillat zu überzeugen, wurde mit einer ammoniakalischen Silberlösung ein starker Spiegel von metallischem Silber hervorgebracht.

Es war nun zu untersuchen, ob unter den Reactionsproducten von Aethylidenchlorür gegen schwefligsaures Natron Aldehyd auftrat, oder ob sich derselbe erst secundär aus einer in der Lösung vorhandenen Substanz beim Abdampfen mit Schwefelsäure gebildet hatte.

Versinnlicht man sich durch folgende Gleichungen die Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Alkali auf Aethylidenchlorür :

$$\text{I. a)}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HCCl_2 \end{matrix} + Na_2SO_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HCCl \\ | \\ SO_2ONa \end{matrix} + NaCl.$$

$$\text{b)}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HCCl_2 \end{matrix} + (Na_2SO_3)_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HCSO_3Na \\ | \\ SO_3Na \end{matrix} + 2\,NaCl.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ HCCl \\ SO_3Na \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ HCOH \\ SO_3Na \end{matrix} + HCl,$$

so drückt die Formel I a den Vorgang nach der von Kind durch den Versuch begründeten Ansicht aus; es entsteht chloräthylschwefligsaures Natron. Sowohl wenn der Procefs nach dieser als nach der durch Gleichung I b ausgedrückten Weise verläuft, mufs die Flüssigkeit nach wie vor der Zersetzung neutral reagiren.

Diefs war nun nicht der Fall, und zwar zeigte der Röhreninhalt um so stärkere saure Reaction, je höher die Temperatur gestiegen und je länger die Einwirkung stattgefunden hatte. Am Geruch liefs sich leicht schweflige Säure erkennen. Es schien daher, als ob der Procefs in dem durch Gleichung II ausgedrückten Sinn verlaufen sei und so zur Erzeugung von

aldehydschwefligsaurem Natron (oder freier Aldehydschwefligsäure resp. Aldehyd und Schwefligsäure) geführt habe.

Ich versuchte nun, auf die leichte Zersetzbarkeit der aldehydschwefligsauren Salze fufsend, direct den Aldehyd aus dem Reactionsgemisch abzuscheiden. Zunächst ergab sich, dafs beim Kochen des Röhreninhalts mit Kali direct gelbes Aldehydharz gebildet wurde.

Bei der Destillation des Inhalts von sechs in bekannter Weise beschickten und erhitzten Röhren mit kohlensaurem Natron wurden reichliche Mengen von Aldehyd gewonnen, welche theils durch die charakteristische Aldehydharzbildung, theils durch Abscheidung eines Silberspiegels erkannt wurden.

Um jedoch jeden Zweifel über die Bildung von Aldehyd zu beseitigen, wurde als Vorlage bei der Destillation ein U förmiges Rohr mit aufgeschlämmtem Silberoxyd vorgelegt, das im Wasserbad erwärmt wurde. Aus der von reducirtem Silber und unzersetztem Oxyd abfiltrirten Flüssigkeit wurde mit Barythydrat das Baryumsalz dargestellt und dasselbe mit folgendem Resultat analysirt.

0,1971 Grm. gaben 0,1646 $BaSO_4$, entsprechend 0,0968 oder 49,2 pC. Ba; essigsaurer Baryt ($[C_2H_3O_2]_2Ba + H_2O$) verlangt 50,0 pC.

Die bei 24 stündigem Erhitzen von Aethylidenchlorür mit neutralem schwefligsaurem Natron auftretenden Aldehydmengen waren jedoch im Verhältnifs zu dem angewendeten Aethylidenchlorür zu gering, um als Hauptproduct der Reaction zu gelten; es konnten also in dem mit Schwefelsäure abgedampften Salzrückstand sowohl die von Kind als die von Städel beschriebenen Säuren enthalten sein, nämlich α-Chloräthylsulfonsäure, Oxyäthylidensulfonsäure (α-Oxyäthylsulfonsäure) und Aethylidendisulfonsäure.

Die Natronsalze dieser drei Säuren lassen sich nach den Angaben beider Chemiker über die Löslichkeit derselben in Alkohol leicht trennen; während Kind das α-chloräthylsulfon-

saure Natron mit Alkohol aus dem neutralen Salzgemenge auszieht, giebt Städel an, dafs alle Salze seiner beiden Säuren mit Ausnahme des Kupfersalzes in Alkohol unlöslich seien.

Bei der Behandlung mit starkem Alkohol war also zu erwarten, dafs sich das α-chloräthylsulfonsaure Salz ausziehen lasse, während die von Städel beschriebenen Salze zurückblieben.

Der Inhalt von sechs Röhren je mit 2 CC. Aethylidenchlorür und der entsprechenden Menge schwefligsaurem Natron 24 Stunden auf 140° erhitzt wurde so oft mit neuen Mengen Schwefelsäure auf dem Wasserbad abgedampft, bis keine Salzsäure mehr zu bemerken war. Hierbei färbte sich das Salz nur schwach *). Die sauren Salze wurden mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die getrocknete und gepulverte Masse mit kochendem Alkohol behandelt.

Beim Abkühlen des alkoholischen Filtrats erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei von schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich als α-chloräthylsulfonsaures Natron erwiesen.

Die Reinheit des Salzes wurde durch die Analyse festgestellt.

0,2618 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1396 CO_2 oder 14,54 pC. C, und 0,0676 H_2O, entsprechend 2,49 pC. H. Das α-chloräthylsulfonsaure Natron verlangt 14,46 pC. C und 2,41 pC. H.

Nach mehrmals wiederholtem Auskochen der Salzmasse mit Alkohol von 92 pC. zur Gewinnung des α-chloräthylsulfonsauren Natrons ergab sich bei der Prüfung des Rückstands noch ein Rückhalt von organischer Substanz, möglicherweise von den von Städel beschriebenen Salzen herrührend.

Der von Alkohol nicht gelöste Rückstand, zum gröfsten Theil aus schwefelsaurem Natron bestehend, wurde nun mit

*) Städel giebt an, dafs seine Salzlösung gelb bis braun war a. a. O. S. 32.

Schwefelsäure versetzt und auf freiem Feuer zur Trockne gebracht. Der alkoholische Auszug dieser sauren Masse wurde zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und zur Zerstörung der Aetherschwefelsäure gekocht, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und das Filtrat abermals verdampft. Ich erhielt aus der concentrirten Lösung über Schwefelsäure warzige Krystalle, jedoch in so geringer Menge, dafs auf eine weitere Reinigung verzichtet werden mufste und sie deshalb direct zu folgenden Bestimmungen verwendet wurden.

0,3880 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,1974 $BaSO_4$, entsprechend 30,23 pC. Ba.

0,2850 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1530 schwefelsauren Baryt, entsprechend 31,75 pC. Ba.

Diese Zahlen zeigen deutlich *), dafs das vorliegende Salz weder oxyäthylidensulfonsaurer noch äthylidendisulfonsaurer Baryt war, sondern das Barytsalz der α-Chloräthylsulfonsäure, das durch Auskochen mit Alkohol aus der grofsen Menge von schwefelsaurem Natron nicht vollständig entfernt worden war. Durch Behandlung mit Natriumamalgam konnte man sich leicht von dem beträchtlichen Gehalt an Chlor überzeugen.

Es ist mir also nicht gelungen, unter den Producten der Einwirkung von schwefligsaurem Natron auf Aethylidenchlorür im geschlossenen Rohr bei 140° andere Producte nachzuweisen, als α-chloräthylsulfonsaures Natron und aldehydschwefligsaures Natron resp. Aldehyd und schweflige Säure.

Obwohl die Annahme wenig Wahrscheinlichkeit besafs, dafs nach dem Verfahren Städel's andere Producte erhalten werden sollten, als die eben angeführten, so durfte ich eine

---

*) α-chloräthylsulfonsaurer Baryt verlangt 32,25 pC. Ba.
oxyäthylidensulfonsaurer „ „ 35,4 „ „
äthylidendisulfonsaurer „ „ 41,17 „ „
gefunden bei 110°, getrocknet 31,75 pC.

Prüfung desselben nicht unterlassen, zumal da es sich darum handelte, zu eruiren, ob in der That eine von der Aldehydschwefligsäure verschiedene, durch weit gröfsere Beständigkeit ausgezeichnete Oxyäthylidensulfonsäure existire.

400 CC. einer Lösung von schwefligsaurem Kali, welche ungefähr 60 Grm. trockenes Salz enthielten, wurden mit 10 CC. Aethylidenchlorür 30 Stunden lang am aufsteigenden Kühler gekocht. Da ich vermuthete, dafs die Reaction ebenfalls aldehydschwefligsaures Salz erzeugen würde, brachte ich am oberen Ende des aufsteigenden Kühlers zur Nachweisung des Aldehyds ein U förmiges Rohr an, das mit aufgeschlämmtem Silberoxyd beschickt war. Nach mehrstündigem Kochen hatte sich in demselben ein Silberspiegel abgeschieden, allein die Untersuchung ergab nach der Auflösung des Silbers und überschüssigen Oxyds in Salpetersäure einen Gehalt an Chlorsilber, der offenbar von zersetztem Aethylidenchlorür herrührte, das trotz der sorgfältigsten Kühlung entwichen war :

$$C_2H_4Cl_2 + 2\,Ag_2O = C_2H_4O_2 + 2\,AgCl + Ag_2.$$

Wolters *) hat ebenfalls die Bildung von essigsaurem Silber durch Zersetzung des Aethylidenchlorürs mit Silberoxyd beobachtet.

Nach 30stündigem Kochen konnten von den zur Reaction verwendeten 10 CC. Aethylidenchlorür noch 7 CC. durch Destillation gewonnen werden; die eingetretene Zersetzung war also eine sehr geringe.

Die hauptsächlich aus schwefligsaurem Kali bestehende Masse wurde mit Schwefelsäure abgedampft und auch hier die Entwickelung geringer Mengen von Aldehyd wahrgenommen. Schliefslich wurde mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure auf freiem Feuer zur Trockne verdampft, ohne dafs dabei eine Schwärzung oder Bräunung wahrgenommen wurde;

---

*) Journal für praktische Chemie [2] 4, 58.

die Salzmasse blieb bei wiederholten Versuchen vollkommen weifs.

Der alkoholische Auszug der sauren Salzmasse wurde verdampft, mit Wasser gekocht und durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt aus dem klaren Filtrat eine geringe Menge Barytsalz erhalten, das sich genau wie α-chloräthylsulfonsaures Salz verhielt und bei 110° getrocknet 31,45 pC. Ba enthielt.

0,1736 Grm. Substanz gaben 0,0932 $BaSO_4$, entsprechend 31,45 pC. Ba.

Ich zweifle deshalb nicht daran, dafs die Reaction auch unter den von Städel eingehaltenen Bedingungen in demselben Sinn verläuft, wie bei den vorhergehend beschriebenen Versuchen und zur Bildung von aldehydschwefligsaurem und α-chloräthylsulfonsaurem Salz führt.

Wenn man die Versuche von Städel aufmerksam verfolgt, so mufs besonders die Existenz einer Disulfosäure befremden, deren Kalisalz sich bei 24 stündigem Kochen in wässeriger Lösung bildet, während das Barytsalz sich schon beim Abdampfen auf dem Wasserbad zersetzt. Zudem war die Ausbeute an den beiden Säuren Oxyäthylidensulfosäure und Aethylidendisulfosäure, wie Städel angiebt, so gering, dafs leicht die seinem Aethylidenchlorür beigemengten gechlorten Producte oder die nachherige Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol zur Bildung derselben Veranlassung geben konnten. Wiederholte Versuche, die in Rede stehenden Salze auf dem von Städel angegebenen Wege zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos.

Nicht glücklicher verliefen die Versuche, als statt des Aethylidenchlorürs das Aethylidenbromür zur Reaction gegen schwefligsaures Natron verwendet wurde.

Die Vortheile, welche das Bromür vor dem Chlorür zu bieten schien, lagen besonders in dem gröfseren spec. Gewicht

und namentlich in dem weit höheren Siedepunkt (113°) desselben, welcher erlaubte, eine ganz concentrirte Lösung von schwefligsaurem Natron darauf einwirken zu lassen.

Gleichwohl war nach 20- bis 30 stündigem Kochen nur ein geringer Theil des Aethylidenbromürs zersetzt; der Ueberschufs wurde entfernt und die wässerige Salzlösung in ähnlicher Weise behandelt, wie das früher ausführlich angegeben wurde.

Aus der bromwasserstofffreien, neutralen und trockenen Salzmasse wurde durch kochenden Alkohol ein Salz aufgenommen, das beim Verdunsten der Lösung in Krystallblättchen anschofs und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung des bromäthylsulfonsauren Salzes zeigte *).

Die Behandlung der in Alkohol unlöslichen Salzmasse mit Schwefelsäure und Sättigen des alkoholischen Auszugs mit kohlensaurem Baryt ergab ebenfalls eine sehr geringe Menge Baryumsalz, das einen starken Bromgehalt zeigte und in seiner Zusammensetzung dem bromäthylsulfonsauren Baryt nahe kommt.

Es scheint sonach, dafs auch auf diesem Wege die Darstellung des α-oxyäthylsulfonsauren Salzes nicht gelingt und die Reaction von schwefligsaurem Natron gegen Aethylidenbromür unter den eingehaltenen Bedingungen bei der Bildung des α-bromäthylsulfonsauren Salzes stehen bleibt.

Bei der Betrachtung der bisher angestellten Experimente mufs vor allen Dingen auffallen, dafs unter den Producten der Einwirkung von schwefligsaurem Salz auf Aethylidenchlorür keine der Methionsäure entsprechende Disulfonsäure

*) Die Natriumbestimmung ergab 10,40 pC. Na, während bromäthylsulfonsaures Natron 10,9 pC. Na, oxyäthylidensulfonsaures Natron 16,6 pC. Na verlangt.

aufgefunden werden konnte, trotzdem dafs stets ein grofser Ueberschufs von schwefligsaurem Salz zugegen war.

Das α-chloräthylsulfonsaure Salz wurde, wie die obigen Versuche lehren, in solcher Reinheit erhalten, dafs ein einmaliges Umkrystallisiren hinreichte, es zur Analyse tauglich zu machen.

Trotzdem wurde noch versucht, aus reinem α-chloräthylsulfonsaurem Natron durch Kochen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron ein disulfonsaures Salz zu erhalten :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ HCCl \\ SO_3Na \end{matrix} + Na_2SO_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ HC(SO_3Na)_2 \end{matrix} + NaCl.$$

Nach 30 stündigem Kochen am Rückflufskühler liefs sich zwar Chlor in der Flüssigkeit direct nachweisen, allein die Flüssigkeit reagirte sauer; auch hier war also die Zersetzung im Sinn der folgenden Gleichung vor sich gegangen :

$$C_2H_4ClSO_3Na + Na_2SO_3 + H_2O = C_2H_5SO_4Na + NaCl + HCl.$$

Es war zu vermuthen dafs Wasser allein die Bildung von aldehydschwefligsaurem Salz aus α-chloräthylsulfonsaurem Natron bewirke :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ HCCl \\ SO_3Na \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ HCOH \\ SO_3H \end{matrix} + NaCl.$$

Um diese Ansicht zu prüfen, schlofs ich circa 1 Grm. α-chloräthylsulfonsaures Natron mit der 20 fachen Menge Wasser in ein Rohr ein und erhitzte während 24 Stunden auf 140°. Die Reaction des noch vollständig farblosen Röhreninhalts war sauer. Beim Kochen mit Kalilauge wurde Aldehydharz gebildet und andererseits liefs sich Chlorwasserstoff direct in der Flüssigkeit nachweisen. Als Gegenversuch wurde α-chloräthylsulfonsaures Natron direct mit Kalilauge gekocht, es gab aber kein Aldehydharz.

Die Bildung von Aldehydschwefligsäure aus α-chloräthylsulfonsaurem Salz durch blofse Einwirkung des Wassers bei 140° war durch diesen Versuch aufser Zweifel gesetzt.

Beim Kochen einer wässerigen Lösung von α-chloräthylsulfonsaurem Salz scheint diese Zersetzung schwierig einzutreten, denn nach 24 stündigem Erhitzen konnten nur Spuren von Chlorwasserstoff in der Flüssigkeit nachgewiesen werden *).

Ein Versuch, aus der α-Chloräthylsulfonsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure nach folgender Gleichung eine der Aethionsäure entsprechende Säure zu erhalten :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ HCCl \\ SO_3H \end{matrix} + SO_4H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ HCOSO_3H \\ SO_3H \end{matrix} + HCl,$$

die dann mit Wasser in Schwefelsäure und aldehydschweflige Säure zerfallen konnte, führte nicht zu dem gewünschten Resultate.

Es bleibt mir noch übrig, diejenigen Schlüsse zu ziehen, welche sich aus den mitgetheilten Versuchen für die Constitution der aldehydschwefligsauren Salze ergeben.

Die leichte Bildung und Zersetzung der aldehydschwefligsauren Salze konnte dazu veranlassen, sie als Molecularverbindungen aufzufassen. Hiergegen läfst sich aber zunächst anführen, dafs die aldehydschwefligsauren Salze des doppelten Austausches fähig sind. Wie schon Bertagnini **) gefunden und Mendelejeff ***) bestimmter nachgewiesen hat, giebt das önantholschwefligsaure Natron mit Chlorbaryum einen Niederschlag von önantholschwefligsaurem Baryt.

---

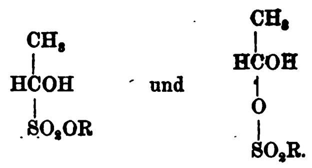
*) Eine hierher gehörige Beobachtung hat Böhler, diese Annalen **154**, 58) an dem Chlorobenzol gemacht. Bei Einwirkung des schwefligsauren Salzes auf das dem Aethylidenchlorür analoge Chlorobenzol hatte sich benzylaldehydschwefligsaures Salz gebildet und nur eine geringe Menge einer beständigen Sulfosäure, die wahrscheinlich $\begin{matrix} C_6H_5 \\ HCCl \\ SO_2OH \end{matrix}$ war.

) Diese Annalen **85, 280.

***) Daselbst **110**, 241.

Wenngleich nach Naumann*) die Fähigkeit des doppelten Austausches für die Auffassung einer Verbindung ob chemisch oder molecular nicht entscheidend sein soll, so dürften die dort angeführten Gründe auf die vorliegende Frage um so weniger anzuwenden sein, als die önantholschweflige Säure, wie Mendelejeff nachgewiesen, auch im freien Zustand ziemlich beständig ist.

Fafst man nun die aldehydschwefligsauren Salze als chemische Verbindungen auf, so sind besonders die beiden von Erlenmeyer und Mendelejeff a. a. O. ausgesprochenen Ansichten näher ins Auge zu fassen, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden können :



Die Begründung der ersten Formel von Erlenmeyer ist im Eingang kurz wiedergegeben worden und ich betone hier nur nochmals die Bildung des isäthionsauren Natrons nach Erlenmeyer und Darmstädter aus Aethylenoxyd und saurem schwefligsaurem Natron, welche der Entstehung des aldehydschwefligsauren Natrons aus Aethylidenoxyd und saurem schwefligsaurem Natron analog ist.

Ein weiteres Argument für die erste Ansicht liegt ferner in dem Auftreten des Aldehyds resp. der aldehydschwefligen Säure unter den Zersetzungsproducten des α-chloräthylsulfonsauren Salzes mit Wasser.

Die α-Chloräthylsulfonsäure von Kind mufs unzweifelhaft als Sulfonsäure angesprochen werden. Konnte man früher noch der Meinung sein, dafs die aus schwefligsauren Salzen

*) Molekülverbindungen S. 22.

und Halogenüren gebildeten Sulfonsäuren mit den aus der Oxydation der Sulfüre oder Mercaptane hervorgegangenen nicht identisch seien, dafs vielmehr in den ersteren der Sauerstoff und nicht der Schwefel die Verbindung des Kohlenstoffradicals mit dem Schwefelsäurerest SO_3H vermittele, so ist diese Ansicht nach den von Barbaglio *) in Kekulé's Laboratorium angestellten Versuchen nicht mehr haltbar.

Die Constitution des α-chloräthylsulfonsauren Natrons mufs demnach durch folgende Formel wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ SO_2ONa \end{array}$$

und die Zersetzung desselben durch Wasser erklärt sich am Einfachsten nach der schon oben gegebenen Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ SO_2ONa \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} \;\;CH_3 \\ \;\;| \\ HCOH \\ \;\;| \\ \;\;SO_2OH \end{array} + NaCl.$$

Trotz alledem darf man sich nicht verhehlen, dafs die aldehydschwefligsauren Salze sich in vieler Beziehung anders verhalten, wie die Mehrzahl der sulfonsauren Salze.

Nach der Ansicht von Mendelejeff würden die aldehydschwefligsauren Salze den ätherschwefelsauren Salzen entsprechen und die geringe Stabilität der ersteren würde sich aus diesem Umstand genügend erklären.

Man müfste alsdann die Annahme machen, dafs dem sauren schwefligsauren Natron die Zusammensetzung:

$$Na . SO_2 . OH \text{ oder } NaO . SO . OH \text{ und nicht } H . SO_2 . ONa$$

zukomme, und dafs bei der Bildung des aldehydschwefligsauren Salzes sich der Wasserstoff des Hydroxyls mit dem Sauerstoff des Aldehyds verbindet, wie es folgende Formel darstellt:

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 687.

$$Na . SO_3 . H + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H{-}C{=}O \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ HC{-}O{-}H \\ | \\ O \\ | \\ NaSO_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ HCOH \\ | \\ O \\ | \\ OSONa. \end{array}$$

Die Annahme dieser Formel für die aldehydschwefligsauren Salze setzt alsdann voraus, dafs bei der Umsetzung des α-chloräthylsulfonsauren Natrons mit Wasser eine vollständige Spaltung des Moleculs in Aldehyd, Chlornatrium und Schwefligsäure eintritt.

Die aldehydschwefligsauren Salze würden zu den eigentlichen α-oxyäthylsulfonsauren Salzen in demselben Verhältnifs stehen, wie die ätherschwefligsauren Salze von Warlitz zu den äthylsulfonsauren Salzen.

Zur Entscheidung dieser Frage über die Constitution der aldehydschwefligsauren Salze hatte ich auf den Vorschlag des Herrn Prof. Erlenmeyer Versuche begonnen, die Isäthionsäure der Methylreihe darzustellen. Dieselbe würde zugleich die Aldehydschwefligsäure der Methylreihe sein, wenn die aldehydschwefligsauren Salze zu den sulfonsauren zu rechnen sind.

Unterdessen hat Max Müller *) ebenfalls in dieser Richtung Versuche angestellt und mitgetheilt, dafs sich die Oxymethylsulfonsäure und ihre Salze durch grofse Beständigkeit auszeichnen. Wiewohl diese Thatsache auch für die äthylaldehydschwefligsauren Salze mehr zu Gunsten der Mendelejeff'schen Auffassung zu sprechen scheint, so glaube ich doch, dafs eine definitive Entscheidung über die Constitution der äthylaldehydschwefligsauren Salze erst dann erfolgen kann, wenn es gelingt, aus dem α-chlor- oder bromäthylsulfonsauren Natron ein von dem aldehydschwefligsauren Salz

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 1031.

verschiedenes und beständiges α-oxyäthylsulfonsaures Salz darzustellen.

Mit weiteren Versuchen in dieser Richtung bin ich beschäftigt.

Erlenmeyer's Laboratorium, München.

Ueber die Formulirung der Silicate;

von Prof. Dr. *V. Wartha.*

(Vorgelegt der ungarischen Academie der Wissenschaften in der Sitzung vom 9. November 1868.)

(Eingelaufen den 21. October 1873.)

In diesen Annalen **169**, 131 veröffentlichte Professor Dr. K. Haushofer eine Abhandlung „Ueber die Constitution natürlicher Silicate", in welcher besonders die Zurückhaltung der Mehrzahl sowohl der Chemiker als Mineralogen in der Anwendung der modernen chemischen Theorieen auf die natürlichen Silicate hervorgehoben und der Mangel an diefsbezüglichem discussionsfähigen Material beklagt wird.

Ich halte mich nun verpflichtet, diesen Bemerkungen gegenüber auf eine Arbeit zu verweisen, die ich schon im Jahre 1868 der ungarischen Academie der Wissenschaften vorlegte und die auch seinerzeit in ungarischer Sprache veröffentlicht wurde. Gerade letzterer Umstand hält mich natürlicherweise ab, Professor Haushofer einen Vorwurf zu machen, dafs er meine diefsbezügliche Arbeit nicht gekannt hat, wobei ich allerdings bemerken mufs, dafs im Jahrgang 1869 von Leonhard's Jahrbuch für Mineralogie auf S. 484 ein kurzer Auszug meiner Abhandlung erschien, worin das leitende Princip derselben genügend erläutert wurde.

Die folgenden Zeilen sind der unveränderte Inhalt meiner damaligen Abhandlung.

Es wurde schon mehrmals versucht, die dualistische Formulirung der Silicate zu verlassen und für dieselben Molecularformeln in typischer Schreibweise aufzustellen. So hat Weltzien *) mit seinen bekannten Polysiliciumsäuren einen guten Schritt zur Reorganisation des wirren Formelheeres gethan, doch hat er einerseits einem und demselben Minerale mehrere mögliche Formeln zugetheilt, anderseits wieder die von Marignac dargestellten Verbindungen der Wolframsäure mit Kieselsäure zu den Silicaten gestellt, was die Sache höchst complicirt macht.

Auch Städeler **) hat später versucht, Gruppen von verschiedenen Siliciumsäure-Derivaten aufzustellen, nur verwirren die betreffenden Formeln noch mehr durch das willkürliche Zusammenwerfen von Aequivalent und Molecul, auch sind dieselben in den wenigsten Fällen der wahren Zusammensetzung naheliegend.

In neuerer Zeit hat sich v. Kobell ***) ausgesprochen, dafs es noch nicht gerathen wäre, anstatt der bisher üblichen Schreibweise die typische zu setzen, und führt als Beispiel die Formel des Noseans an, um zu zeigen, dafs die von Rammelsberg aufgestellte Formel :

$$\begin{aligned} &NaCl + 3(NaO,\ SiO_2 + Al_2O_3,\ SiO_2) \\ &+ 10[NaOSO_3 + 3(NaOSiO_2 + Al_2O_3,\ SiO_2)] \end{aligned}$$

übersichtlicher wäre, als die von Weltzien vorgeschlagene typische :

$$\left.\begin{matrix} \overset{''''}{Si}_{66} \\ (\overset{''}{S}O_2)_{10} \\ \overset{VI}{Al}_{2\ 38} \\ Na_{88} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_{284} \\ Cl_2 \end{matrix}$$

*) Weltzien, Silicate.

**) Vierteljahrsschrift der Züricher naturf. Gesellschaft 1866, 9.

***) Journal für pract. Chem. 100, 159.

Ueberblicken wir aber das uns zur Verfügung stehende Analysenmaterial des Noseans, so ergiebt sich zunächst, dafs wir überhaupt keine Formel für jenes Mineral aufstellen können. Klaproth's und Bergmann's Analysen führen kein Chlor, erstere nicht einmal den Schwefelsäuregehalt an. Die Kieselsäure schwankt zwischen 36 und 43 pC., Thonerde zwischen 27 und 32 pC. Bergmann erwähnt kein Wasser, während diefs in anderen Analysen bis zu 2,5 pC. angeführt wird. Mit gutem Grund hat auch Rammelsberg auf die Berechnung einer Formel aus den älteren Analysen verzichtet, und geht nur von der Analyse Whitney's aus, wobei er zu der oben angeführten Noseanformel kommt. Es liegt auf der Hand, dafs überhaupt alle dem Nosean ähnlichen Gemische, so wie Sodalith, Hauyn, mechanische Gemenge wahrscheinlich einfacherer Verbindungen sind, welche im reinen Zustande bis jetzt noch nicht gefunden, oder doch nicht analysirt wurden; dafs hier also dieselben Verhältnisse obwalten, wie diefs G. Tschermak *) in seiner schönen Arbeit über die Feldspathe nachgewiesen hat, in welcher derselbe alle bis jetzt bekannten Feldspathe auf drei Grundtypen zurückführt, aber leider in den Fehler verfällt, für eine Reihe derartiger Gemenge neue Namen vorzuschlagen, anstatt unter den bisher gebräuchlichen, zum Theil ganz sinnlos gewählten Namen gehörig aufzuräumen.

Wer näher vertraut ist mit der Durchführung von Mineralanalysen, wem bekannt ist, dafs die meisten, selbst unter den renommirtesten Namen publicirten Analysen nur Schülerarbeiten sind, die höchstens zur Erlernung irgend einer analytischen Methode ausgeführt und dann gelegentlich publicirt werden, wo auf die sorgfältige Auswahl des Materials fast gar kein Gewicht gelegt wird, die Wasserbestimmungen häufig unge-

*) Wiener Acad. Berichte 50, 566.

nau ausgeführt werden, der kann sich einen Begriff machen, mit welchen Schwierigkeiten es verbunden ist, aus solchem Material irgend eine Formel zu berechnen. Der mangelhaften Ausführung der meisten Mineralanalysen hat man es wohl zunächst zuzuschreiben, dafs wir in diesen Wirrwarr gerathen sind, dafs es für die meisten Minerale gelingt, eine ganze Reihe von Formeln aufzustellen. Was das Material selbst betrifft, so werden wohl selten wohlausgebildete, durchsichtige Krystalle benutzt, sondern meist derbe, undurchsichtige Massen der Analyse unterworfen, welche sich in den meisten Fällen im verwitterten Zustande befinden. Wenn man überhaupt bedenkt, mit welchen Schwierigkeiten es verbunden ist, irgend eine Verbindung im Laboratorium mit allen Hülfsmitteln versehen rein darzustellen, so kann man begreifen, wie eine Krystallisation ausfallen mufs aus einer Lösung, die eine ganze Reihe von Verbindungen enthält, und auf welche Weise sich die natürlich vorkommenden Minerale bilden.

Da nun viele in der Natur vorkommenden Minerale und alle Gesteine nur Gemenge verschiedener Verbindungen in ganz unregelmäfsigen Verhältnissen sind, so wäre es ganz rationell, den Vorschlag K. Than's*) zu acceptiren, und die einzelnen Bestandtheile in Aequivalentprocenten der Reihe nach anzuführen, wodurch man ein getreueres Bild von der Zusammensetzung erhält, als durch die bis jetzt gebräuchlichen Formeln, die eigentlich gar nichts ausdrücken. Ich will nun beispielsweise diese Berechnung bei einem Turmalin und zwei Gneifsen als Gebirgsarten durchführen.

Als Beispiel wählte ich den Turmalin, nur seiner complicirten Zusammensetzung wegen, obwohl die Fluor- und Borsäurebestimmungen, die wir von diesem Minerale besitzen, mit grofsen Fehlern behaftet sind. Reinstes Material glaubte

*) Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften in Wien 51, 347.

ich im Turmalin vom St. Gotthard zu erkennen. Spec. Gew. = 3,055. Analysirt von Rammelsberg. Da nach den Bestimmungen von Rose der Turmalin nur Eisenoxydul enthält, so wurde der Oxydeisengehalt entsprechend umgeändert, sowie auch eine dem Fluor äquivalente Sauerstoffmenge abgezogen, wodurch dann der Gehalt an Borsäure zunahm.

Das Ergebnifs der Analyse ist folgendes :

positive Bestandth.	in 100 Thl.		Aequivalentprocente		
Aluminium . .	17,18	entsprechend	73,20	$Al^2/_3$	= 100
Oxyduleisen . .	5,50	„	7,77	Fe	
Magnesium . .	4,41	„	14,67	Mg	
Calcium . . .	0,94	„	1,98	Ca	
Natrium . . .	1,08	„	1,98	Na	
Kalium . . .	0,23	„	0,40	K	

Negative Bestandtheile	in 100 Thl.	Aequivalentprocente	
Fluor	2,88	= 4,76 Fl	= 100
In den neutralen Silicaten :			
Silicium	17,73	= 50,25 SiO_3	
Sauerstoff	30,37		
In den neutralen Boraten :			
Bor	3,38	= 36,50 $B^1/_3O_2$	
Sauerstoff	14,98		
In den neutralen Phosphaten :			
Phosphor	0,01	= 0,40 $P^1/_3O^8/_3$	
Sauerstoff	0,19		
basischer Sauerstoff	1,63	8,10 O	

Die Summe der relativen Aequivalente der positiven Bestandtheile verhält sich zur Summe der negativen Bestandtheile wie 2,52 : 2,32, also sind noch 0,20 Aequivalente eines positiven Bestandtheiles mehr, als zur Bildung neutraler Salze nothwendig ist; ich nenne den dazu gehörigen Sauerstoff deshalb basischen Sauerstoff.

Als Beispiel zur Berechnung von Gebirgsarten führe ich zwei von Th. Scherer ausgeführte Gneifsanalysen an.

1) Grauer Gneifs (Freiburger Normalgneifs), frisches Material.

Der Gneifs enthält :

	in 100 Theilen	rel. Aequivalentprocente	
Aluminium	7,85	56,18 $Al^2/_3$	= 100
Oxydeisen	2,33	8,05 $Fe^2/_3$	
Oxyduleisen	2,39	5,48 Fe	
Oxydulmangan	0,09	0,24 Mn	
Calcium	1,79	5,73 Ca	
Magnesium	1,22	6,56 Mg	
Kalium	8,96	6,56 K	
Natrium	1,47	4,06 Na	
Wasserstoff	0,11	7,22 H	

		in 100 Theilen		rel. Aequivalentproc.	
In den neutralen Silicaten:					= 100
	Silicium	19,88	=	91,50 SiO_3	
	Sauerstoff	34,09			
In den neutralen Titanaten:					
	Titan	1,955	=	1,29 TiO_3	
	Sauerstoff	0,528			
Sauerstoff des Krystallwassers		0,896	=	7,21 O	
Kieselsäure als Quarz und in sauren Salzen		22,65	oder	48,64 Aequivalentpr. SiO_3.	

2) Granulitartiger Gneifs, durch feinkörnige Structur an Granulit erinnernd; zum Theil fast als eine homogene, graue bis grauschwarze, anscheinend quarzreiche Masse erscheinend.

Enthält:

	in 100 Theilen	rel. Aequivalentprocente	
Aluminium	6,78	49,85 $Al^2/_3$	= 100
Oxyduleisen	5,24	12,60 Fe	
Calcium	1,86	6,26 Ca	
Magnesium	1,46	13,68 Mg	
Kalium	1,85	3,17 K	
Natrium	1,48	4,32 Na	
Wasserstoff	0,15	10,11 H	

		in 100 Theilen		rel. Aequivalentproc.	
In den neutralen Silicaten:					= 100
	Silicium	18,49	=	88,80 SiO_3	
	Sauerstoff	31,69			
In den Titanaten:					
	Titan	0,32	=	0,87 TiO_3	
	Sauerstoff	0,31			
Sauerstoff im Krystallwasser		1,21	=	10,11 O	
Kieselsäure als Quarz und in sauren Salzen		28,99	=	65,09 Aequivalentpr. SiO_3.	

Vergleichen wir nun beide Analysen nach ihren Aequivalentprocenten zusammengestellt, so finden wir fast bei jedem Bestandtheile bedeutende Abweichungen. Trotzdem aber ist das Verhältnifs der äquivalenten Gesammtmenge der negativen Bestandtheile zu jenem der positiven Bestandtheile ein ähnliches; denn es verhält sich bei :

I. 2,307 : 1,552 = 1 : 0,672

in

II. 2,450 : 1,484 = 1 : 0,606.

Wir betrachten nur solche Minerale als homogene chemische Verbindungen, aus deren Analysen unbedingt nur ein einziges atomistisches Verhältnifs folgt, abgesehen von möglichen Analysenfehlern. Wir werden in der Folge sehen, dafs in der Natur gar nicht so complicirte Verbindungen vorkommen, als man zum Beispiel aus der am Eingange angeführten Noseanformel schliefsen könnte. Für die wichtigsten, reinen, natürlich vorkommenden Silicate will ich nach Art des organischen Siliciumsäureäthers ihre möglichen Structurformeln aufstellen, um, wie ich meine, die chemische Zusammensetzung derselben übersichtlicher und einfacher vorzuführen. Was zunächst den Wassergehalt vieler Minerale betrifft, so ist derselbe jedenfalls ebensowohl als Hydroxylwasserstoff wie als Krystallwasser vorhanden.

Da es aber bis jetzt fast gar nicht gelungen ist, bestimmt nachzuweisen, in welcher Verbindung der Wasserstoff in einem oder dem andern Minerale vorhanden ist, so wollen wir jetzt wenigstens alles Wasser als Krystallwasser annehmen; denn aus dem Entweichen desselben bei verschiedenen Temperaturen kann man keinen Schlufs ziehen auf die Rolle, welche das Wasser in der Verbindung spielt; so haben wir z. B. eine organische Verbindung, die Citronensäure, die beim vorsichtigen Erhitzen zuerst ihr Krystallwasser, später aber 1 Mol. Wasser verliert, welches nicht fertig gebildet in der Citronen-

säure vorhanden ist, sondern durch Abspaltung eines Hydroxyls und eines Wasserstoffs entsteht, wobei dann der chemische und physikalische Charakter der Citronensäure verschwindet und Aconitsäure gebildet wird; der Vorgang ist dann folgender:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{\left\{\begin{array}{l} C_3H_4 . OH \\ 3\, CO . OH \end{array}\right.} = \underset{\text{Aconitsäure.}}{\left\{\begin{array}{l} C_3H_3 \\ 3\, CO . OH \end{array}\right.} + H_2O$$

Das Kupfersulfat hingegen enthält und giebt beim Erhitzen nur Krystallwasser ab, obgleich auch hier 28,87 pC. desselben schon bei 140° C. und 7,22 pC. erst zwischen 220 und 260° C. entweichen. Aehnliche Vorgänge, wie bei der Citronensäure, also eine moleculare Umgruppirung, mögen wohl oft die Ursache sein, dafs gewisse Minerale bei höherer Temperatur sowohl in ihrem chemischen als physikalischen Verhalten wesentliche Veränderungen erleiden.

Siliciumverbindungen, die im Molecul nur ein Atom Silicium enthalten, also den von Ebelmann dargestellten Siliciumäthyläthern entsprechen, nach der Formel

$$Si\begin{array}{l} \diagup O . C_2H_5 \\ - O . C_2H_5 \\ - O . C_2H_5 \\ \diagdown O . C_2H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad Si\begin{array}{l} \diagup OC_2H_5 \\ = O \\ \diagdown O . C_2H_5 \end{array}$$

kennen wir in der Natur als die wichtigsten Minerale. So besitzt diese Structur die ganze Reihe der Augite und Amphibole, als Beispiel die Formel des Kalkaugits, des Wollastonits:

$$Si\begin{array}{l} \diagup O \diagdown \\ = O \quad \rangle \overset{\prime\prime}{Ca} \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

Eine ähnliche Verbindung mit Krystallwasser ist der Dioptas. Als basischere Verbindung kennen wir den Olivin, der in der Natur meist als Gemenge folgender zwei isomorphen Verbindungen vorkommt:

$$Si\begin{array}{l} \diagup O \diagdown \\ - O \diagup \end{array}\!\overset{\prime\prime}{Mg} \quad Si\begin{array}{l} - O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}\!\overset{\prime\prime}{Mg} \qquad\qquad Si\begin{array}{l} \diagup O \diagdown \\ - O \diagup \end{array}\!\overset{\prime\prime}{Fe} \quad Si\begin{array}{l} - O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}\!\overset{\prime\prime}{Fe}$$

Noch mehr basisch wäre die Frischschlacke, eine Verbindung, die einem Siliciumsäureäther entsprechen würde, worin das zweiwerthige Radical Aethylen 4-mal vorkommt, mit der Formel:

$$Si\begin{cases} -O-Fe \\ -O-Fe \\ -O-Fe \\ -O-Fe \end{cases} \begin{matrix} >O \\ \\ >O \end{matrix}$$

Eine ähnliche Bindung zweiwerthiger Radicale finden wir bei den Polyäthylenalkoholen, in welchen auch die zweiwerthigen Radicale Aethylen mit Sauerstoff verbunden sind, z. B.

$$\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_4} < OH \\ \qquad > O \\ \overset{''}{C_2H_4} < OH \end{matrix}$$

Diäthylenalkohol.

Verbindungen des Siliciums mit hochwerthigen Atomgruppen, die selbst wieder im Stande sind mit ein- oder zweiwerthigen Elementen salzartige Verbindungen zu erzeugen, so mit dem $\overset{VI}{\underset{II}{Al}}$, $\overset{VI}{\underset{II}{Fe}}$ u. s. w., kommen am Häufigsten unter den Silicaten vor.

Als einfachste derartige Verbindung kennen wir den Disthen oder Cyanit:

$$Si\begin{cases} -O- \\ -O- \\ -O- \end{cases} Al_{II} \begin{cases} =O \\ =O \end{cases}$$

Ebenso wie in die Siliciumsäureäther Halogene eintreten, so zum Beispiel im Siliciumdiäthyldichlorür:

$$Si\begin{cases} -O.C_2H_5 \\ -Cl \\ -Cl \\ -O.C_2H_5 \end{cases}$$

kann auch derselbe Fall bei natürlich vorkommenden Silicaten eintreten, sowie bei dem, dem Disthen nahestehenden Topas, mit der Formel:

$$Si\begin{cases} -O- \\ -O- \\ -O- \end{cases} Al_{II} \begin{cases} -Fl \\ =O \\ -Fl \end{cases}$$

Verbindungen, die aus mehr wie einem Atom Silicium im Molecul bestehen, enthalten die Siliciumatome mittelst Sauerstoff aneinandergekettet, und dann haben wir entweder offene Ketten, in welchen die freien Valenzen durch einwerthige Elemente, oder geschlossene Ketten, worin die freien Valenzen durch zwei- oder mehrwerthige Elemente gesättigt sind. Eine schöne Stütze findet diese Ansicht in den Arbeiten von Friedel und Ladenburg *), welche das Siliciumoxychlorür darstellten, dem folgende Formel entspricht :

$$\begin{array}{lll} & & \diagup Cl \\ & Si & {-}Cl \\ \diagup O\,{-} & & {-}Cl \\ Si & {-}Cl & \\ & {-}Cl & \\ & \diagdown Cl & \end{array}$$

Daraus stellten die Verfasser einen Aether dar, der identisch ist mit dem von Friedel und Crafts entdeckten Hexakieselsäureäthyläther :

$$\begin{array}{lll} & & \diagup O\,.\,C_2H_5 \\ & Si & {-}O\,.\,C_2H_5 \\ \diagup O\,{-} & & {-}O\,.\,C_2H_5 \\ Si & {-}O\,.\,C_2H_5 & \\ & {-}O\,.\,C_2H_5 & \\ & \diagdown C\,.\,C_2H_5 & \end{array}$$

Ferner das Siliciumtriäthyloxyd mit der Formel $Si_2O[C_2H_5]_6$. Der obenerwähnten Chlorverbindung entspricht auch die bekannte Kohlenstoffverbindung

$$\begin{array}{lll} & & \diagup Cl \\ & C & {-}Cl \\ \diagup O\,{-} & & {-}Cl \\ C & {-}Cl & \\ & {-}Cl & \\ & \diagdown Cl & \end{array}$$

Perchlormethyläther.

Als Beispiel einer geschlossenen Kette führe ich den Serpentin an :

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 86.

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\diagup O\text{———————}\,| \\ \quad\diagup O\text{—}Si\begin{smallmatrix}-O \\ -O\end{smallmatrix}\!>Mg \quad\;| \\ Si\begin{smallmatrix}-O \\ -O\end{smallmatrix}\!>Mg \quad\quad\quad\;\;\,| \\ \quad\diagdown O\text{———————————}Mg \end{array} + 2\,H_2O$$

Ein ähnliches Carbonat ist uns bekannt als Hydromagnesit:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\diagup O\text{————————}\,| \\ \quad\quad\quad\diagup O\text{—}C\begin{smallmatrix}-O \\ -O\end{smallmatrix}\!>Mg \quad\;| \\ \quad\diagup O\text{—}C\begin{smallmatrix}-O \\ -O\end{smallmatrix}\!>Mg \quad\quad\quad\;\;| \\ C\begin{smallmatrix}-O \\ -O\end{smallmatrix}\!>Mg \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\;\,| \\ \quad\diagdown O\text{—————————————}Mg \end{array} + 4\,H_2O$$

Kommen mehrere sechswerthige Doppelatome nebeneinander im Molecul vor, so findet die Verkettung mittelst zweier Sauerstoffatome statt, auf folgende Weise:

$$\begin{array}{l} \quad\diagup O\diagdown \quad\quad\quad \diagup O \\ Si\begin{smallmatrix}= O\end{smallmatrix}\quad >Al_{II}\begin{smallmatrix}= \\ -O-\end{smallmatrix} \\ \quad\diagdown O\diagup \quad\quad\quad\; -O\text{—}Al_{II}\begin{smallmatrix}= O \\ = \end{smallmatrix} \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\diagdown O \end{array} + 9\,H_2O$$

Kollyrit.

In den meisten Fällen nehmen wir in den Thonerde- oder Eisenoxyd haltenden Mineralen die ein- und zweiwerthigen Elemente in Verbindung mit dem sechswerthigen Doppelatom als sogenannte Aluminate oder Ferrate an, durch welche dann die Siliciumkette geschlossen wird. In manchen Fällen, wo bei gleicher chemischer Constitution verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften vorherrschen, können wir vermuthen, dafs dergleichen Isomerieen auf der verschiedenen Bindung der ein- oder zweiwerthigen Elemente beruhen. Als Beispiel führe ich den Skapolith und den Anorthit oder Kalkfeldspath an. Im Anorthit, der leicht mit Salzsäure gelatinirt, nehmen wir ein Kalkaluminat an, während im Skapolith das Aluminium mit einem Kalksilicat eine Verbindung bildet, welche schwerer zersetzbar ist, und mit Salzsäure nicht gelatinirt.

$$\begin{array}{l} \diagup O - \\ \diagup O - Si \begin{smallmatrix} = O \\ - \end{smallmatrix} \\ Si \begin{smallmatrix} = O \\ - \end{smallmatrix} \\ \diagdown O \text{———} Al_{II} \begin{smallmatrix} \diagup O \\ = O \\ - O \end{smallmatrix} \rangle \overset{''}{Ca} \end{array}$$

Anorthit.

$$\begin{array}{l} \diagup O - \\ \diagup O - Si \begin{smallmatrix} = O \\ - \end{smallmatrix} \\ Si \begin{smallmatrix} -O \\ -O \end{smallmatrix} \rangle \overset{''}{Ca} \\ \diagdown O \text{———} Al_{II} \begin{smallmatrix} \diagup O \\ = \\ - O \end{smallmatrix} \quad (\quad) \end{array}$$

Skapolith.

Eben so nehmen wir im Granat den Kalk in Verbindung mit der Kieselsäure, woraus sich beim Schmelzen leicht zersetzbare Kalkaluminate bilden, ähnlich dem Vorgang bei der Herstellung künstlicher Cemente, und geben denselben folgende Formel :

$$\begin{array}{l} \diagup O \text{———} \\ \diagup O - Si \begin{smallmatrix} -O \\ -O \end{smallmatrix} \rangle Ca \\ \diagup O - Si \begin{smallmatrix} -O \\ -O \end{smallmatrix} \rangle Ca \\ Si \begin{smallmatrix} -O \\ -O \end{smallmatrix} \rangle Ca \\ \diagdown O \text{————————} Al_{II} \begin{smallmatrix} \diagup O \\ = \\ - O \end{smallmatrix} \end{array}$$

Kalkthongranat.

Bei complicirten Verbindungen schreiben wir natürlich nie die ganze Kette nieder, eben so wenig wie man diefs bei der Stearinsäureformel thun wird, sondern vereinfacht dieselben, wie z. B. die Granatformel :

$$\left(Si \begin{smallmatrix} -O \\ -O \\ \diagdown O \end{smallmatrix} \rangle Ca \right)_3 \begin{array}{l} \text{———} O \diagdown \\ \text{———} \diagdown Al_{II} \begin{smallmatrix} \diagup O \\ = \\ - O \end{smallmatrix} \end{array} \quad \text{oder} \quad (SiO_3Ca)_3OAl_{II}O_2$$

Die empirische Formel $Si_3Al_{II}Ca_3O_{12}$.

Der Sauerstoffgehalt ergiebt sich leicht aus folgender Formel :

$$O = \frac{V}{2}$$

worin O die gesuchte Anzahl Sauerstoffatome, V die Summe sämmtlicher Valenzen der Verbindung, mit Ausnahme des Sauerstoff bedeutet.

Abgekürzte Structurformeln der Feldspathe waren folgende:

$$\left(Si{\overline{-}O \atop \diagdown O}\right)_6 \overset{\text{———O}\diagdown}{\underset{\text{————————}}{}} \diagdown Al_{II} \begin{matrix} \diagup OK \\ \overline{-}O \\ -OK \end{matrix} = \text{Orthoklas}$$

$$\left(Si{\overline{-}O \atop \diagdown O}\right)_6 \overset{\text{———O}\diagdown}{\underset{\text{————————}}{}} \diagdown Al_{II} \begin{matrix} \diagup ONa \\ \overline{-}O \\ -ONa \end{matrix} = \text{Albit}$$

$$\left(Si{\overline{-}O \atop \diagdown O}\right)_2 \overset{\text{———O}\diagdown}{\underset{\text{————————}}{}} \diagdown Al_{II} \begin{matrix} \diagup O \\ \overline{-}O \\ -O \end{matrix} \rangle \overset{''}{Ca} = \text{Anorthit.}$$

Was schliefslich die Gruppe der Zeolithe betrifft, so kann man nur wenige derselben als homogene chemische Verbindungen betrachten; die meisten sind Gemenge verschiedener einfacher Verbindungen mit wechselndem Wassergehalt; hierzu kommt noch der Umstand, dafs diese leicht zersetzbaren Verbindungen meist in verwittertem Zustande vorkommen. Einige reine homogene Zeolithe will ich hervorheben, mit Angabe der Analyse, z. B.

I. Skolecit von Island, analysirt von v. **Gülich**, nach der Formel:

$$\left(Si{\overline{-}O \atop \diagdown O}\right)_3 \overset{\text{———O}\diagdown}{\underset{\text{————————}}{}} \diagdown Al_{II} \begin{matrix} \diagup O \\ \overline{-}O \\ -O \end{matrix} \rangle Ca + 3\,H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	Differenz
Silicium	21,39	21,82	+ 0,43
Aluminium	13,99	13,94	— 0,05
Calcium	10,18	9,80	— 0,38
Sauerstoff	40,72	41,37	+ 0,65
Wasser	13,73	13,67	— 0,06
	100,00	100,60.	

II. Laumontit von Phipsburg, Maine in den Vereinigten Staaten, analysirt von **Dufrénoy**, nach der Formel:

$$\left(Si{\equiv O \atop \diagdown O}\right)_4 \begin{matrix} —O\diagdown \\ \underline{\qquad\quad}\diagdown \end{matrix} \overset{II}{Al}\begin{matrix}\diagup O \\ \equiv O \\ —O\end{matrix}\!\!>Ca + 4\,H_2O$$

	Berechnet	Gefunden
Silicium	24,10	24,22
Aluminium	11,44	11,23
Calcium	8,41	8,37
Sauerstoff	40,95	40,99
Wasser	15,10	15,05.

III. Analcim von Giants Causeway, analysirt von **Thomson**, nach der Formel:

$$\left(Si{\equiv O \atop \diagdown O}\right)_4 \begin{matrix} —O\diagdown \\ \underline{\qquad\quad}\diagdown \end{matrix} \overset{II}{Al}\begin{matrix}\diagup ONa \\ \equiv O \\ —ONa\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Silicium	26,53	26,54
Aluminium	12,24	13,24
Natrium	10,27	10,88
Sauerstoff	42,98	43,39
Wasser	7,98	7,90.

Hierher wäre noch der Prehnit zu rechnen; nach einer guten Analyse von **Walenstett** folgt die Formel:

$$\left(Si{\equiv O \atop \diagdown O}\right)_3 \begin{matrix} —O\diagdown \\ \underline{\qquad\quad}\diagdown \end{matrix} \overset{II}{Al}\begin{matrix}\diagup O \\ —O \\ —O \\ —O\end{matrix}\begin{matrix}>\overset{''}{Ca} \\ >\overset{''}{Ca}\end{matrix} + H_2O.$$

Eben so der Natrolith mit der Formel:

$$\left(Si{\equiv O \atop \diagdown O}\right)_3 \begin{matrix} —O\diagdown \\ \underline{\qquad\quad}\diagdown \end{matrix} \overset{II}{Al}\begin{matrix}\diagup ONa \\ \equiv O \\ —ONa\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Welche Willkür gegenwärtig noch in der Formulirung der Minerale liegt, und wie dadurch die allgemeine Uebersicht gestört wird, ersieht man zum Beispiel in der Formulirung des Stilbits, für welchen bis jetzt noch keine Struc-

turformel aufgestellt werden kann. So finden wir in Rammelsberg's Mineralchemie, S. 830 folgende Formeln angeführt :

$$(CaO,\ SiO_2 + Al_2O_3,\ 3\,SiO_2) + 6\,H_2O$$

oder auch

$$(CaO,\ SiO_2 + Al_2O_3,\ 4\,SiO_2) + 6\,H_2O$$

oder schliefslich

$$(2\,CaO,\ 3\,SiO_2 + 2\,Al_2O_3,\ 9\,SiO_2) + 12\,H_2O.$$

Am Schlusse will ich noch die Bemerkung hinzufügen, dafs es vielleicht zweckmäfsig wäre, die natürlichen Silicate in drei grofse Gruppen zu bringen, und zwar :

I. In reine Silicate, geordnet nach der Anzahl der darin enthaltenen Siliciumatome.

II. Gemischte, d. h. Halogene oder andere Säureradicale enthaltende Silicate, ähnlich geordnet.

III. Ungruppirbare, d. h. solche, für welche jetzt noch keine Structur bekannt ist, und zwar sollten die in diese Gruppe gehörigen Minerale je nach der Wichtigkeit, und dem relativ häufigeren Vorkommen geordnet werden, in der Art, wie dieselben z. B. in A. Kenngott's „Minerale der Schweiz“ durchgeführt sind.

Gegenwärtig bin ich mit ausführlichen und umfassenden Berechnungen nicht nur der Silicate, sondern auch der in der Natur vorkommenden Phosphate und Arseniate beschäftigt, worüber ich später berichten werde.

Ueber die Bestandtheile des Arnicawassers und des ätherischen Arnicaöls;

von *Otto Sigel.*

Anfangs der sechziger Jahre hat sich G. F. Walz*) mit der chemischen Untersuchung der Arnica montana beschäftigt. Aus der Wurzel dieser Pflanze gewann er durch Destillation mit Wasser ein wässeriges, sauer reagirendes Destillat und ein ätherisches Oel. Nach den von ihm angestellten Untersuchungen der genannten Flüssigkeiten kam er zu dem Schlufs, dafs die saure Reaction des wässerigen Destillats von Capron- und Caprylsäure herrühre und dafs das ätherische Oel der Hauptsache nach aus Capronsäure-Caproylester $C_{12}H_{24}O_2$ bestehe.

Da es nun von höchstem Interesse ist, die Constitution des Alkohols und der Säure, welche sich aus einem solchen Naturproduct abscheiden lassen, näher kennen zu lernen, so veranlafste mich Herr Professor Erlenmeyer, das Wasser und das ätherische Oel der Arnicawurzel einer neuen und genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Es stellten sich dabei aber nach den Angaben von Walz kaum zu erwartende, von den seinigen total verschiedene Resultate heraus.

Um auch das Arnicawasser untersuchen zu können, stellte ich mir aus der Arnicawurzel ätherisches Oel selbst dar.

Ich verwendete dazu theils ältere, theils frische Arnicawurzel, und zwar wurden je 2 bis 3 Pfund auf das Perforat einer zinnernen Destillirblase gebracht und mit Dampf destillirt. Das übergehende Wasser scheidet das ätherische Oel erst nach einigem Stehen bei einer Temperatur von 20 bis 25 Grad

---

*) Neues Jahrbuch der Pharmacie 15, 329.

auf seiner Oberfläche vollständig ab. Es ist deshalb rathsam, das Wasser im Kühlfaſs nicht stärker, als bis zu der bezeichneten Temperatur abzukühlen *).

Das Anfangs fein vertheilte Oel sinkt bei einer Temperatur unter 10° unter das Wasser, während es bei einer Temperatur über 14 bis 16° auf dem Wasser schwimmt.

Untersuchung des destillirten Wassers von Arnica montana.

Das destillirte Wasser der Arnicawurzel besitzt, wie das ätherische Oel, den charakteristischen Geruch der Arnicawurzel in hohem Grade und reagirt deutlich sauer.

Um die Säuren des Arnicawassers zu gewinnen wurde es mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die verdünnte Salzlösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Bei zunehmender Concentration färbt sich die Salzlösung zuerst gelb und schlieſslich braunroth.

Die trockene Salzmasse wurde zur Entfernung des überschüssig zugesetzten kohlensauren Natrons mit Alkohol behandelt, die alkoholische Flüssigkeit vom kohlensauren Natron abfiltrirt und zur Trockne abgedampft. Ein Theil des auf diese Weise erhaltenen Salzes wurde dann in wenig Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt, wobei sich sogleich eine ölige Schicht auf der Salzlösung abschied. Die ausgeschiedene Säure wurde der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Das Destillat war Anfangs trübe, nach einiger Zeit

*) Da das spec. Gewicht des Oels nur wenig verschieden ist von dem des Wassers, so wird das Oel, wenn man das Destillat direct in die Florentiner Flasche einflieſsen läſst, leicht durch den Schwanenhals in die Vorlage getrieben. Ich setzte deshalb in den Hals der Florentinerflasche ein Glasrohr ein, das bis ungefähr $^1/_3$ der Flaschenhöhe eintauchte und am unteren Ende aufwärts gebogen war, so daſs beim Durchflieſsen durch dasselbe eine Bewegung nach Oben hervorgebracht wurde.

schied sich ein Theil der Säure auf dem Wasser ab, löste sich aber auf Zusatz von mehr Wasser wieder vollkommen auf.

Die wasserhelle Lösung der Säure besafs einen stechenden und zugleich an Buttersäure erinnernden Geruch, sie wurde mit Ammoniak neutralisirt. Nachdem etwa der dritte Theil des zur vollständigen Neutralisation nöthigen Ammoniaks zugesetzt worden war, verschwand der stechende Geruch und es trat ein bei weitem milderer Geruch an seine Stelle. Der stechende Geruch rührte, wie später nachgewiesen, von einem Gehalte an Ameisensäure her, welche also zuerst neutralisirt wurde. Nach vollständiger Neutralisation mit Ammoniak wurde die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber fractionirt gefällt.

Die drei ersten Fractionen bestanden aus mikroscopischen Nadeln, während die 4., 5. und 6. Fraction deutlich tafelförmige Krystalle unter dem Mikroscop erkennen liefsen. Die Silberbestimmungen der erhaltenen sechs Fractionen gaben folgende Resultate.

1. Fraction.	0,1322	Grm. gaben	0,0704	Ag,	das ist	53,25	pC.
2. Fraction.	0,1977	Grm. gaben	0,1057	Ag,	das ist	53,46	pC.
3. Fraction.	0,1767	Grm. gaben	0,0961	Ag,	das ist	54,38	pC.
4. Fraction.	0,1528	Grm. gaben	0,0836	Ag,	das ist	54,71	pC.
5. Fraction.	0,1464	Grm. gaben	0,0802	Ag,	das ist	54,78	pC.
6. Fraction.	0,0780	Grm. gaben	0,0430	Ag,	das ist	55,12	pC.

Der Silbergehalt der tafelförmigen Krystalle der 4., 5. und 6. Fraction liefs auf buttersaures Silber schliefsen, welches 55,38 pC. Ag verlangt. Der Silbergehalt der drei ersten Fractionen läfst auf die Gegenwart einer kohlenstoffreicheren Säure schliefsen. Die drei letzten Fractionen wurden, um reines Salz zu gewinnen, mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Quantität heifsen destillirten Wassers behandelt, die Flüssigkeit vom Ungelösten heifs abfiltrirt und der Krystallisation überlassen. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich die charakteristischen tafelförmigen Krystalle aus, welche das isobuttersaure Silber kennzeichnen.

Eine Silberbestimmung dieser Krystalle ergab 55,31 pC. Ag.

0,1410 Grm. gaben 0,0780 Ag.

Die Löslichkeitsbestimmung, bei welcher ein Ueberschufs der feuchten Krystalle mit Wasser längere Zeit geschüttelt wurde, gab folgende Resultate :

100 Theile destillirtes Wasser lösen bei $19^1/_2$ ° C. 1,024 Grm. isobuttersaures Silber.

7,018 Grm Lösung gaben 0,0524 AgCl.

100 Theile destillirtes Wasser lösen bei 18° C. 0,9999 isobuttersaures Silber.

7,908 Grm. Lösung gaben 0,0682 AgCl.

Um die Identität der erhaltenen Säure mit der Isobuttersäure noch bestimmter festzustellen und zugleich die Säure von höherem Kohlenstoffgehalt rein zu bekommen, wurde eine gröfsere Portion des durch Neutralisation des Wassers mit kohlensaurem Natron erhaltenen Natronsalzes mit Schwefelsäure zersetzt. Die abgeschiedene ölige Schicht wurde diefsmal mit nur wenig Wasser destillirt, so dafs auch im Destillat ein gröfserer Theil der öligen Säure ungelöst blieb.

Die in Wasser gelöste Säure so wie die auf dem Wasser schwimmende nicht gelöste Säure wurden je für sich untersucht.

Die klare wässerige Lösung wurde mit kohlensaurem Silber fractionirt gesättigt, indem sie am aufsteigenden Kühler damit erhitzt wurde. Nach Zusatz der ersten Portion kohlensauren Silbers zeigte sich beim Erhitzen der Flüssigkeit Abscheidung von metallischem Silber, das jedenfalls von einer kleinen Quantität Ameisensäure herrührte. Aus der heifs filtrirten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten immer sogleich Krystalle aus. Es wurden auf diese Art sieben Krystallisationen gewonnen, deren Silbergehalt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bestimmt wurde.

1. Krystallisation. 0,1284 Grm. gaben 0,0700 Ag, das ist 54,51 pC.

2. Krystallisation. 0,1320 Grm. gaben 0,0723 Ag, das ist 54,77 pC.

3. Krystallisation. 0,1240 Grm. gaben 0,0682 Ag, das ist 55,00 pC.

4. Krystallisation. 0,1028 Grm. gaben 0,0568 Ag, das ist 55,25 pC.
5. Krystallisation. 0,1588 Grm. gaben 0,0877 Ag, das ist 55,22 pC.
6. Krystallisation. 0,1887 Grm. gaben 0,1045 Ag, das ist 55,37 pC.
7. Krystallisation. 0,1658 Grm. gaben 0,0920 Ag, das ist 55,48 pC.

Berechnet für isobuttersaures Silber 55,38 pC.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dafs die auf dem Wasser schwimmende ölige Schicht die Säure von höherem Kohlenstoffgehalt gröfstentheils aufgenommen hat; denn bei dem ersten Versuch, bei welchem noch keine derartige Trennung der Säuren vorgenommen worden war, betrug der Silbergehalt der ersten Ausscheidung 53,25 pC.

Die verschiedenen Krystallisationen zeigten unter dem Mikroscop die Gestalt tafelförmiger Blättchen. Von der 6. Krystallisation wurde auch eine Elementaranalyse ausgeführt.

0,1887 Grm. gaben im Schiffchen verbrannt 0,1045 Ag, 0,0642 H_2O und 0,1695 CO_2.

	Gefunden	Berechnet
Ag	55,37	55,38
C	24,49	24,61
H	3.78	3,58

Aus den Silbersalzen der vier letzten Krystallisationen wurde das Kalksalz dargestellt. Die wässerige Lösung des Silbersalzes wurde zu diesem Zweck so lange mit Chlorcalcium versetzt, bis nur noch eine schwache Trübung von Chlorsilber entstand, die letzten Spuren des Silbersalzes wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit alsdann mit kohlensaurem Kalk gekocht, vom überschüssig zugesetzten Kalk abfiltrirt und zur Trockene verdunstet. Die trockene Salzmasse wurde nun in wenig Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet.

Nach den Untersuchungen von Markownikoff*) krystallisirt der isobuttersaure Kalk in feinen Nadeln des mono-

*) Diese Annalen 138, 370.

klinischen Systems und enthält 5 Mol. Krystallwasser; der normalbuttersaure Kalk enthält nur 1 Mol. Krystallwasser und scheidet sich, wie schon Chevreul beobachtete, beim Erhitzen seiner kalt gesättigten Lösung aus. Dieses charakteristische Verhalten zeigte das von mir dargestellte Kalksalz nicht. Ich fand dagegen die Krystallform und den Wassergehalt bei meinem Salz vollkommen übereinstimmend mit den Beobachtungen von Markownikoff.

0,2120 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0615 H_2O, das ist 29,00 pC., die Theorie verlangt 29,60 pC.

Die in Wasser ungelöst gebliebene Säureschicht wurde in etwa der 18-fachen Menge Wasser vollständig gelöst und ebenfalls mit kohlensaurem Silber fractionirt gesättigt. Die Silberbestimmungen der erhaltenen vier Krystallisationen gaben folgende Zahlen:

1. Fraction. 0,1285 Grm. gaben 0,0666 Ag, das ist 51,82 pC.
2. Fraction. 0,1640 Grm. gaben 0,0884 Ag, das ist 53,84 pC.
3. Fraction. 0,1238 Grm. gaben 0,0678 Ag, das ist 54,76 pC.
4. Fraction. 0,1441 Grm. gaben 0,0788 Ag, das ist 54,68 pC.

Nach diesen Analysen bestand auch dieser Theil der Säure zum gröfsten Theil aus Isobuttersäure. Die erste Krystallisation liefs entweder auf Baldriansäure oder Angelicasäure schliefsen. Das Silbersalz der ersteren verlangt 51,67, das der letzteren 52,17 pC.

Die von der ersten Krystallisation ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,1285 Grm. gaben 0,0666 Ag, 0,0494 H_2O und 0,1359 CO_2.

	Gefunden	Angelicas. Silber enthält	Baldrians. Silber enthält
Ag	51,82	52,17	51,67
C	28,85	28,98	28,70
H	4,26	3,38	4,30

Bei einem zweiten Versuche wurde aus 20 Pfund frisch getrockneter Arnicawurzel noch weniger Säure von höherem Kohlenstoffgehalt gefunden. Die Säure wurde wieder mit

Wasser zu trennen gesucht, aber schon die erste Krystallisation der in Wasser weniger leicht löslichen Säure ergab einen Silbergehalt von 53,23 pC. und der in Wasser leichter lösliche Theil erwies sich als Isobuttersäure. Somit ist in dem Arnicawasser weder Capronsäure noch Caprylsäure enthalten, sondern zum gröfsten Theil Isobuttersäure neben sehr kleinen Quantitäten Ameisensäure sowie Angelicasäure. Der Gehalt an Säure ist je nach der in Arbeit genommenen Wurzel sehr verschieden. Aeltere Wurzel liefert ein an Säure reicheres Wasser, als frische Wurzel.

Aus 10 Pfund alter Wurzel erhielt ich 12 Grm. Natronsalze, d. h. ein Gemenge von isobuttersaurem, ameisensaurem und angelicasaurem Salz, während 20 Pfund frische Wurzel kaum 10 Grm. Natronsalz lieferten. Die Arnicawurzel scheint hiernach die Säuren ursprünglich nicht im freien Zustand, sondern, wie es die Untersuchung des ätherischen Oels wahrscheinlich gemacht hat, in Form von Estern zu enthalten.

Untersuchung des ätherischen Oels der Arnicawurzel.

Das frisch bereitete Arnicaöl besitzt eine gelbe Farbe mit einem Stich in's Grünliche und den charakteristischen Geruch der Arnicawurzel und reagirt vollkommen neutral. Sein spec. Gew. fand ich bei 16° = 0,9975, bei 0° = 1,0087, bei 10 bis 12° besitzt es dasselbe spec. Gewicht, wie das destillirte Wasser. Bei Arnicaöl aus frischer Wurzel fand ich das spec. Gew. etwas höher bei 18° = 0,9997 auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

Die Ausbeute an ätherischem Oel aus der Arnicawurzel ist sehr verschieden. Aus alter Wurzel erhielt ich 0,4 bis 0,6 pC., aus frischer Wurzel aber bis zu 1 pC.

Die procentische Zusammensetzung fand ich je nachdem das ätherische Oel aus alter oder frischer Wurzel dargestellt war, etwas verschieden.

Die Elementaranalysen ergaben annähernd die empirische Formel C_6H_9O.

Arnicaöl aus alter Wurzel dargestellt :

I. 0,1444 Grm. gaben 0,1159 H_2O = 0,012877 H, und 0,3951 CO_2 = 0,10775 C.

II. 0,1084 Grm. gaben 0,0896 H_2O = 0,00995 H, und 0,2977 CO_2 = 0,08119 C.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C_6H_9O
C	74,61	74,89	74,22
H	8,91	9,17	9,26

Arnicaöl aus frisch getrockneter Wurzel dargestellt :

I. 0,1513 Grm. gaben 0,1211 H_2O = 0,01345 H, und 0,4212 CO_2 = 0,11487 C.

II. 0,2102 Grm. gaben 0,1704 H_2O = 0,01893 H, und 0,5812 CO_2 = 0,1585 C.

	Gefunden	
	I.	II.
C	75,92	75,40
H	8,88	9,00

Das ätherische Oel wurde zunächst der fractionirten Destillation unterworfen. Es begann bei 214° zu sieden, von 214 bis 232° gingen von 28 Grm. circa 2 Grm. über, die für sich aufgefangen wurden. Der gröfste Theil destillirte zwischen 239 und 245°, die letzte Quantität, circa 6 Grm., zwischen 246 bis 263°, als Rückstand blieb eine braune harzige Masse. Sowohl die erste als auch die letzte Fraction reagirten stark sauer, während das ursprüngliche Oel vollkommen neutral reagirte. Anfangs glaubte ich, dafs ein geringer Wassergehalt die Zersetzung des Oels bei der hohen Temperatur bedinge, aber bei späteren Versuchen zeigte sich, dafs sich auch vollkommen trockenes Oel bei der Destillation zersetzt.

Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180 bis 200° zersetzt sich das Oel ebenfalls unter Abspaltung von Säure, doch ist es mir nicht gelungen, selbst durch mehrmaliges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr alle Säure in Freiheit zu setzen.

Die Analysen der verschiedenen Fractionen gaben folgende Resultate.

1. Fraction. Siedepunkt 214 bis 232°.

I. 0,1773 Grm. gaben 0,1587 H_2O = 0,01763 H, und 0,5056 CO_2 = 0,1878 C.

II. 0,1039 Grm. gaben 0,0898 H_2O = 0,00997 H, und 0,2954 CO_2 = 0,0805 C.

	Gefunden	
	I.	II.
C	77,72	77,47
H	9,94	9,58

2. Fraction. Siedepunkt 238 bis 245°.

I. 0,2814 Grm. gaben 0,2340 H_2O = 0,0260 H, und 0,7738 CO_2 = 0,21103 C.

II. 0,1636 Grm. gaben 0,1363 H_2O = 0,01514 H, und 0,4496 CO_2 = 0,1226 C.

	Gefunden	
	I.	II.
C	74,99	74,94
H	9,23	9,25

3. Fraction. Siedepunkt 245 bis 263°.

I. 0,1280 Grm. gaben 0,1043 H_2O = 0,01158 H, und 0,3524 CO_2 = 0,09611 C.

II. 0,3234 Grm. gaben 0,2678 H_2O = 0,02975 H, und 0,8903 CO_2 = 0,2428 C.

	Gefunden	
	I.	II.
C	75,07	75,07
H	9,04	9,19

Durch fractionirte Destillation konnte also keine Trennung des Oels bewerkstelligt werden, da die verschiedenen Fractionen, mit Ausnahme der ersten Fraction, keinen wesentlichen Unterschied in der procentischen Zusammensetzung zeigten. Das ätherische Oel wurde deshalb, ohne es vorher zu destilliren, mit alkoholischem Kali verseift, indem es mit einer concentrirten Lösung desselben (1 Th. Kalihydrat in 1½ Th. Alkohol) während 3 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt

wurde. Das Oel löst sich im alkoholischen Kali vollständig auf, die Flüssigkeit färbt sich aber beim Erhitzen im Wasserbad tief braun. Nach beendigter Einwirkung wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, wobei sich zwei Schichten bildeten, eine wässerige kalische Lösung und eine oben aufschwimmende ölige Schicht.

Nachdem sich die Flüssigkeiten in der Scheidebürette vollständig geschieden hatten, wurden sie von einander getrennt. Die kalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, wobei sich die Flüssigkeit stark trübte und nach einigem Stehen eine zähflüssige braune harzige Masse abschied. Die ganze Flüssigkeit sammt dem abgeschiedenen Theil wurde nun mit Aether behandelt, in welchem sich die zähflüssige Masse löste.

Nachdem sich die ätherische Lösung von der wässerigen Flüssigkeit vollständig geschieden hatte, wurde von der ersteren der Aether durch Destillation entfernt, während die letztere auf dem Wasserbad vollständig zur Trockene verdunstet wurde. Aus dem nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden braunen Oele wurde durch Destilliren im Dampfstrom eine klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten, während eine kleine Quantität harziger Masse zurückblieb.

Die gelbliche Flüssigkeit besafs einen eigenthümlichen phenolartigen Geruch und einen brennenden lange haftenden Geschmack, bei — 19° wurde sie nur dickflüssig, aber nicht fest; sie löste sich in Alkohol und Aether sowie in Kalilauge leicht auf und wurde aus letzterer durch Säuren wieder ausgeschieden. Der Siedepunkt wurde bei 224 bis 225° gefunden, das spec. Gew. war bei 12° = 1,015. Die Elementaranalysen ergaben folgende Resultate.

I. 0,1577 Grm. gaben 0,1234 H_2O = 0,1371 H, und 0,4511 CO_2 = 0,12302 C.

II. 0,1984 Grm. gaben 0,1570 H_2O = 0,01744 H, und 0,5699 CO_2 = 0,15542 C.

Diese Resultate führen zu der Formel $C_8H_{10}O$.

	Berechnet für $C_8H_{10}O$	Gefunden I.	II.
C	78,68	78,00	78,33
H	8,19	8,69	8,78.

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung des Phlorols. Der Wasserstoffgehalt wurde zwar etwas zu hoch gefunden, was aber wahrscheinlich von einer kleinen Quantität Alkohol herrührt, die sich durch Destillation nicht entfernen läfst.

Es wurde deshalb versucht, den Aethyläther darzustellen; diese Operation gelingt sehr leicht, wenn man die concentrirte kalische Lösung dieses Phenols mit Aethylbromür während einiger Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Nach beendigter Reaction scheidet sich der Phloroläther mit dem überschüssig zugesetzten Bromäthyl auf der kalischen Flüssigkeit ab.

Nur nach mehrmaligem Fractioniren gelang es mir, ein vollständig bromfreies Product zu erhalten.

Das Phloroläthyläther ist eine klare farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, färbt sich aber nach einigem Stehen an der Luft gelblich; er besitzt bei 18° ein spec. Gew. von 0,9323 und siedet bei 215 bis 217°. Die Analysen ergaben folgende Resultate.

I. 0,1850 Grm. gaben 0,1600 H_2O = 0,01777 H, und 0,5424 CO_2 = 0,14793 C.

II. 0,0999 Grm. gaben 0,0874 H_2O = 0,00971 H, und 0,2928 CO_2 = 0,07971 C.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O$	Gefunden I.	II.
C	80,00	79,94	79,78
H	9,33	9,60	9,70.

Die durch Behandeln mit Aether vom Phlorol befreite Flüssigkeit hinterliefs beim Verdunsten neben schwefelsaurem Kali das Kalisalz einer flüchtigen Säure.

Beim Behandeln der Salzmasse mit Alkohol wurde das Kalisalz der flüchtigen Säure gelöst, während schwefelsaures

Kali zurückblieb. Die alkoholische Lösung wurde durch Destillation vom Alkohol befreit und der trockene Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich dabei eine ölige, stark sauer riechende Schicht ab, die vom schwefelsauren Kali durch Destillation getrennt wurde. Das stark saure Destillat war Anfangs trübe, schied aber nach einigem Stehen eine klare ölige Schicht ab, die sich auf Zusatz von mehr Wasser vollständig löste.

Die wässerige, stark saure Flüssigkeit, die den eigenthümlichen Geruch der Buttersäure nicht verkennen liefs, wurde mit kohlensaurem Silber fractionirt gesättigt. Aus der heifs filtrirten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten sogleich Krystalle aus. Sowohl die erste als auch die letzte Krystallisation zeigte jene tafelförmigen Blättchen, die das isobuttersaure Silber kennzeichnen und es wurde die Anwesenheit dieser Säure auch durch die Silberbestimmungen der verschiedenen Krystallisationen bestätigt.

1. Krystallisation. 0,1089 Grm. gaben 0,0601 Ag, das ist 55,18 pC.
2. Krystallisation. 0,1420 Grm. gaben 0,0785 Ag, das ist 55,28 pC.
3. Krystallisation. 0,1176 Grm. gaben 0,0651 Ag, das ist 55,35 pC.
4. Krystallisation. 0,1618 Grm. gaben 0,0894 Ag, das ist 55,25 pC.
5. Krystallisation. 0,1152 Grm. gaben 0,0639 Ag, das ist 55,46 pC.

Berechnet für isobuttersaures Silber 55,38 pC.

Eine Löslichkeitsbestimmung dieser Silbersalze ergab folgende Resultate.

100 Theile Wasser von 18° lösen 0,999 Theile dieses Salzes.

4,732 Grm. Lösung gaben 0,350 AgCl.

Nach den Untersuchungen von Grünzweig*) lösen 100 Theile Wasser von 16° 0,928 isobuttersaures Silber.

---

*) Diese Annalen **162**, 210.

Die verschiedenen Silbersalze wurden dann in das Kalksalz übergeführt, wobei die charakteristischen Prismen mit 5 Mol. Krystallwasser erhalten wurden.

0,1480 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0430 H_2O = 29,05 pC.

0,1006 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0296 H_2O = 29,42 pC.

Die Theorie verlangt 29,68 pC.

100 Theile Wasser von 22,5° lösen 38,23 Theile dieses Salzes.

3,7725 Grm. Lösung gaben 0,1922 CaO.

Nach den Untersuchungen von Grünzweig*) lösen 100 Theile Wasser von 18° 36,0 Theile isobuttersauren Kalk.

Die kalische Flüssigkeit enthielt also neben dem Phlorol das Kalisalz der Isobuttersäure und es scheint mir kaum zweifelhaft zu sein, dafs die Isobuttersäure als Ester dieses Phlorols im Arnicaöl enthalten ist.

Die aus der weingeistigen Kalilösung mit Wasser abgeschiedene ölige Flüssigkeit wurde durch Destillation im Dampfstrom gereinigt. Sie schied sich auf dem Destillat als eine klare, stark lichtbrechende Schicht ab. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron wurde sie fractionirt. Sie begann bei 224 bis 226° zu sieden, das Thermometer stieg langsam aber stetig, zwischen 230 und 240° ging der gröfste Theil über und die letzte Quantität bei 240 bis 245°.

Obgleich kein constant siedendes Product erhalten werden konnte, so wurden doch von zwei verschiedenen Fractionen Elementaranalysen gemacht, und zwar von der Fraction 230 bis 235°, sowie von dem höher siedenden, zuletzt übergegangenen Theil, um zu sehen, ob sie eine wesentliche Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung zeigten.

I. Siedepunkt 230 bis 235°.

I. 0,1884 Grm. gaben 0,1682 H_2O = 0,01868 H, und 0,5330 CO_2 = 0,14536 C.

*) Diese Annalen 162, 211.

sowohl in caustischen, wie in kohlensauren Alkalien mit tief rother Farbe auf. Beim Erhitzen zersetzt er sich theilweise, indem ein braunroth gefärbtes Oel zurückbleibt, das erst nach einiger Zeit sich in eine schwarze glänzende krystallinische Masse verwandelt. Von schwefliger Säure wird seine wässerige gelbe Lösung entfärbt. In concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure löst er sich mit Leichtigkeit auf, fällt aber beim Verdünnen der Säuren mit Wasser wieder heraus. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich, beim Verdunsten der Lösungen scheidet er sich in tafelförmigen Blättchen aus. Bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung an der Luft bilden sich tief blau gefärbte Krystalle, die sich auf Zusatz von Alkohol wieder lösen.

Sowohl die Eigenschaften wie die Zusammensetzung dieses Körpers stimmen mit denen des Thymochinons vollkommen überein.

I. 0,1017 Grm. gaben 0,0715 H_2O = 0,007944 H, und 0,2727 CO_2 = 0,07436 C.

II. 0,1098 Grm. gaben 0,0737 H_2O = 0,00818 H, und 0,2936 CO_2 = 0,08007 C.

	Thymochinon verlangt	Gefunden I.	Gefunden II.
C	73,17	73,12	72,92
H	7,31	7,81	7,47.

Das Thymochinon wurde zuerst von Lallemand*) bei der Oxydation des Thymols mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten. Der Schmelzpunkt wird von Lallemand bei 48° angegeben, während Carstanjen**), der in neuester Zeit über diesen Körper arbeitete, denselben bei 45,5° fand. Die Beobachtung des letzteren stimmt mit der meinigen vollkommen überein.

*) Compt. rend. **38**, 1022; diese Annalen **101**, 120.

) Journal für prakt. Chemie N. F. **3, 50.

Nach den Resultaten, die bei der Oxydation dieses Theils des Arnicaöls erhalten wurden, mufste dasselbe einen mit dem Thymol in naher Beziehung stehenden Körper enthalten. An Thymol selbst war nicht zu denken, da dieser Theil des Arnicaöls in Kalilauge vollständig unlöslich war, wohl aber an einen Aether desselben. Die verschiedenen Fractionen wurden deshalb mit 57-procentiger Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr während 12 Stunden auf 120 bis 125° erhitzt. Nach 6-stündiger Einwirkung wurde die Masse braun und dickflüssig und nach 12-stündiger Einwirkung hatte sich die ölige Masse zum gröfsten Theil in einen weifsen krystallinischen Körper verwandelt, der mit einer schwarzbraunen Masse gemischt war.

Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck zu bemerken, jedoch trat ein eigenthümlich ätherischer Geruch nach einem Jodür deutlich hervor. Der flüssige Theil des Röhreninhaltes wurde in einem Destillirapparat auf dem Wasserbad erhitzt. Bevor das Wasser in's Kochen kam destillirte eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die nach dem Trocknen mit Chlorcalcium alle Eigenschaften des reinen Methyljodürs besafs. Der Siedepunkt wurde bei 719 MM. Barometerstand bei 41,8° gefunden, das spec. Gew. war bei 16° = 2,2905 auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

0,3182 Grm. gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,0653 H_2O = 0,00725 H, und 0,0979 CO_2 = 0,0267 C.

0,1330 Grm. gaben 0,2197 AgJ = 0,1188 J.

	Berechnet	Gefunden
C	8,45	8,93
H_3	2,11	2,27
J	89,44	89,80
	100,00.	

Aus 10 Grm. des in Kali unlöslichen Theils des Oeles vom Siedepunkt 230 bis 235° wurden 8,5 Grm. Methyljodür erhalten.

Die in der Röhre zurückgebliebene braunschwarze halbfeste Masse wurde im Dampfstrom destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein gelb gefärbtes Oel über, das sich in Kalilauge vollständig löste und aus derselben mit Säuren wieder abgeschieden wurde, im Destillationsgefäfse aber schieden sich beim Erkalten schöne glänzende farblose Krystalle aus, die sich beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder lösten. Die Flüssigkeit, die diesen Körper in der Hitze gelöst enthielt, wurde von den harzigen Producten durch ein benetztes Filter heifs abfiltrirt. Aus der harzigen Masse konnte beim Behandeln mit heifsem Wasser noch mehr von diesem krystallinischen Körper ausgezogen werden. Beim Erkalten der vereinigten

Flüssigkeiten schieden sich die Krystalle wieder aus. Sie lösten sich in concentrirter Salpetersäure leicht und vollständig mit intensiv gelber Farbe auf und beim Verdünnen mit Wasser schieden sich jene gelben Krystalle des Thymochinons aus der Lösung ab.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers wurde bei 139 bis 140° gefunden. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit wieder krystallinisch aus. Dieser Körper stimmt also in allen Eigenschaften mit dem Hydrothymochinon überein und die Elementaranalyse bestätigte dieses auch vollständig.

I. 0,1736 Grm. gaben 0,4610 CO_2 = 0,12572 C, und 0,1361 H_2O = 0,01512 H.

II. 0,1125 Grm. gaben 0,2975 CO_2 = 0,08113 C, und 0,0896 H_2O = 0,00995 H.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	72,29	72,41	72,12
H	8,43	8,70	8,84

Aufser Thymohydrochinon und den harzigen Producten bildet sich bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure ein mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper, der sich in Kalilauge leicht und vollständig löst. Die Bildung dieses Körpers konnte aber nur in dem niedriger siedenden Theil (Fraction 228 bis 235°) beobachtet werden, in den höher siedenden Theilen konnten nur Spuren dieses Körpers nach der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure mit Wasserdampf abdestillirt werden.

Dieser Körper besitzt einen eigenthümlichen phenolartigen Geruch und ist im reinen Zustand eine farblose Flüssigkeit, die bei — 16° noch nicht fest wird. Der Siedepunkt wurde bei 225 bis 226° gefunden. Es gelingt sehr schwer, ein vollkommen jodfreies Product zu erhalten, denn nur nach mehrmaligem Fractioniren war in den zuletzt übergehenden Portionen kein Jod mehr zu entdecken. Der kleine Theil, der mir übrig blieb, wurde zur Elementaranalyse verwendet.

I. 0,1393 Grm. gaben 0,1092 H_2O = 0,01213 H, und 0,4011 CO_2 = 0,1093 C.

II. 0,1552 Grm. gaben 0,1220 H_2O = 0,01355 H, und 0,4468 CO_2 = 0,12185 C.

	Berechnet für $C_8H_{10}O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	78,68	78,47	78,42
H	8,19	8,70	8,72

Nach diesen Analysen sowie nach seinen sonstigen Eigenschaften ist dieser Körper ebenfalls ein Phlorol. Leider war aber die erhaltene Quantität zu gering, um weitere Versuche damit anstellen zu können.

Das bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure erhaltene braunschwarze Harz, oxydirt sich mit einer hinreichenden Quantität chromsaurem Kali und Schwefelsäure vollständig zu Essigsäure und Kohlensäure.

Die Bildung dieses Harzes kann sehr verringert werden, wenn man die Flüssigkeit im zugeschmolzenen Rohr nicht höher als auf 100° erhitzt, der Procefs geht dann freilich viel langsamer von statten; denn man mufs 30 bis 36 Stunden erhitzen, bis alles zersetzt ist.

Nach dieser Untersuchung kann das ätherische Oel der Arnicawurzel als ein Gemenge von zwei Aethern mit einem Ester angesehen werden.

Nach der Quantität der erhaltenen Isobuttersäure besteht das aus frisch getrockneter Wurzel bereitete zum fünften Theil aus Isobuttersäurephlorylester, den übrigen Theil bildet der Methyläther des Thymohydrochinons, sowie der in geringer Quantität darin enthaltene Methyläther eines Phlorols.

Durch die Güte des Herrn Professors Erlenmeyer erhielt ich circa 30 Grm. von demselben Arnicaöl, das Walz seiner Zeit untersuchte, und hatte somit Gelegenheit vergleichende Versuche mit demselben anzustellen.

Ich fand dasselbe in seinen Eigenschaften im Wesentlichen mit dem von mir selbst dargestellten Oel übereinstimmend. Farbe und Geruch der beiden Oele liefsen keinen Unterschied erkennen; das spec. Gew. fand ich bei dem Walz'schen Oel etwas geringer, bei 18° = 0,9891, bei 0° = 1,0034. Die Elementaranalyse desselben ergab folgende Resultate.

0,1098 Grm. gaben 0,0910 H_2O = 0,01011 H, und 0,3108 CO_2 = 0,08476 C.

	Gefunden
C	77,19
H	9,20.

Bei der Destillation verhielt es sich dem von mir selbst dargestellten vollständig analog. Es begann bei 214° zu sieden, indem es sich dabei zersetzte, das Destillat reagirte deutlich sauer. Bei 270° gingen die letzten Antheile über und im Rückstand blieb eine kleine Quantität harziger Masse. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali erhielt ich ebenfalls Isobuttersäure, dagegen konnte ich auch in diesem Oel keine Spur einer kohlenstoffreicheren Säure auffinden. Die aus dem Kalisalz abgeschiedene Säure wurde ebenfalls in ihr Silbersalz durch fractionirtes Sättigen mit kohlensaurem Silber übergeführt. Die erhaltenen zwei Silbersalze zeigten unter dem Mikroscop jene charakteristischen tafelförmigen Blättchen des isobuttersauren Silbers.

Die Silberbestimmungen gaben folgende Resultate :

1. Krystallisation. 0,1517 Grm. gaben 0,0839 Ag, das ist 55,30 pC.
2. Krystallisation. 0,2391 Grm. gaben 0,1328 Ag, das ist 55,49 pC.

Das aus der kalischen Flüssigkeit bei genauer Neutralisation mit Schwefelsäure sich ausscheidende Phenol wurde der geringen Quantität halber nicht weiter untersucht, dagegen lieferte der von Kali unangegriffen gebliebene Theil beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure Methyljodür, dessen Siedepunkt bestimmt werden konnte (42°), Thymohydrochinon, das ebenfalls rein erhalten wurde, sowie eine kleine Quantität eines Phenols, von dessen Reinigung aber der geringen Menge halber abgesehen werden mufste.

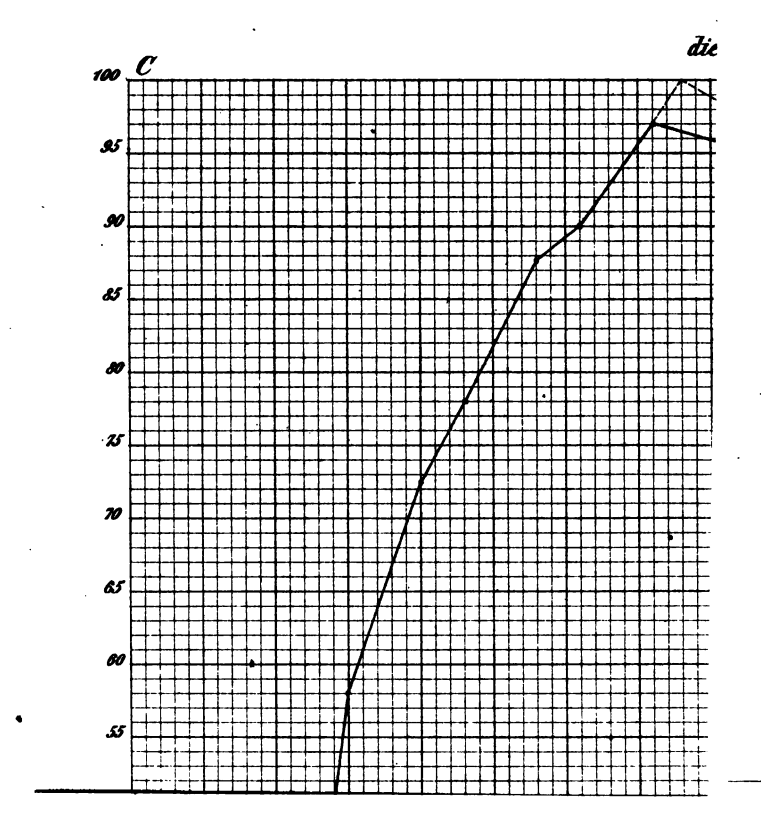
Es ist hiernach kein Zweifel, dafs das von Walz untersuchte Arnicaöl dieselben Bestandtheile enthält, wie das von mir dargestellte und dafs die Arnicawurzel bei der Destillation mit Wasser weder Capronsäure, noch Capronsäure-Caproylester, noch Caprylsäure liefert.

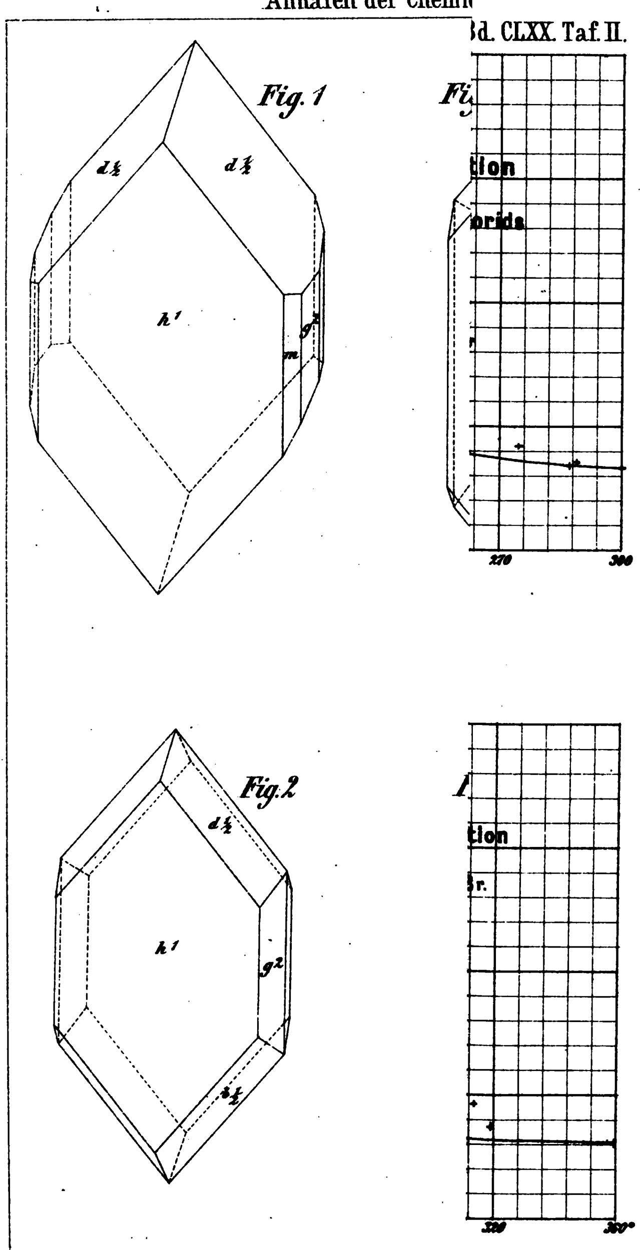
Da die Arnicawurzel im Augenblick fast gar nicht in Deutschland zu haben ist, so war es mir leider nicht möglich, das Phlorol einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen; ich werde dieselbe aber nachholen, sobald wieder gröfsere Mengen von Material am Markte sind.

Erlenmeyer's Laboratorium zu München.

Ausgegeben am 20. December 1873.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.


C
die
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55


Fig. 1
d½
d½
h¹
g²
m
Fi
tion
orids
270
300
Fig. 2
d½
h¹
g²
b½
tion
Br.
320
360°